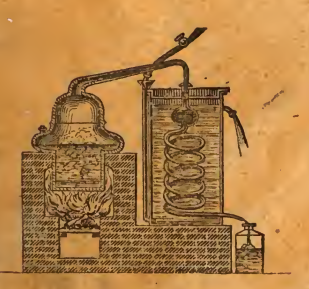


Digitized by Google


7.9

ENCYCLOPÉDIE-RORET.

PRODUITS CHIMIQUES



PARIS
LIBRAIRIE ENCYCLOPÉDIQUE DE RORET
RUE HAUTEFEUILLE, 12





Digitized by Google

ENCYCLOPÉDIE-RORET

FABRICANT

DE

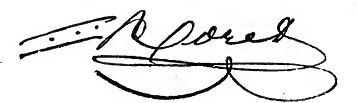
PRODUITS CHIMIQUES

TOME QUATRIÈME.

AVIS.

Le mérite des ouvrages de l'**Encyclopédie-Roret** leur a valu les honneurs de la traduction, de l'imitation et de la contrefaçon. Pour distinguer ce volume, il porte la signature de l'Editeur, qui se réserve le droit de le faire traduire dans toutes les langues, et de poursuivre, en vertu des lois, décrets et traités internationaux, toutes contrefaçons et toutes traductions faites au mépris de ses droits.

Le dépôt légal de ce Manuel a été fait dans le cours du mois de juin 1861, et toutes les formalités prescrites par les traités ont été remplies dans les divers Etats avec lesquels la France a conclu des conventions littéraires.



BAR-SUR-SEINE. — IMP. SAILLARD.

IV

IV

MANUELS-RORET.

NOUVEAU MANUEL COMPLET

DU

FABRICANT

DE

PRODUITS CHIMIQUES

FORMANT UN TRAITÉ DE

CHIMIE APPLIQUÉE AUX ARTS

A L'INDUSTRIE ET A LA MÉDECINE

ET COMPRENANT

LA DESCRIPTION DE TOUS LES PROCÉDÉS ET DE TOUS LES APPAREILS EN USAGE DANS LES LABORATOIRES DE CHIMIE INDUSTRIELLE.

Par M. **G.-Eugène LORMÉ**,
Chimiste, Auteur du Manuel complet de la Fabrication des Savons.

TOME IV.



PARIS
A LA LIBRAIRIE ENCYCLOPÉDIQUE DE RORET,
RUE HAUTEFEUILLE, 12.
1861

Tous droits réservés.



NOUVEAU MANUEL COMPLET

DES

PRODUITS CHIMIQUES

QUATRIÈME PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

La chimie organique a fait d'immenses progrès depuis une vingtaine d'années; cependant, les savants dont les travaux ont le plus contribué à son avancement, n'ont pu parvenir à lui donner cette certitude qui caractérise la chimie inorganique. N'ayant à nous occuper des composés organiques que sous le rapport des divers produits qu'ils fournissent à l'industrie, nous n'entrerons dans aucun développement théorique sur leurs modes d'élaboration dans l'organisme des végétaux et des animaux.

On divise les substances organiques en binaires, ternaires, quaternaires. Les premières sont formées de deux éléments, les deuxièmes de trois, et les troisièmes de quatre. Ces éléments sont toujours l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote. Ordinairement, les substances d'origine végétale ne contiennent pas d'azote; mais ce corps se rencontre dans la plupart des substances d'origine animale; les exceptions qui existent de part et d'autres sont peu nombreuses et n'infirment pas la généralité de la règle.

Indépendamment de leurs éléments constitutifs, presque toutes ces substances renferment des matières inorganiques. Celles qu'on y rencontre le plus fréquemment sont : le soufre, le phosphore, le chlore, le potassium, le sodium, le calcium, tantôt libres, tantôt combinées avec les acides végétaux et les acides minéraux.

Considérées sous le rapport de leurs propriétés chimiques, ces substances présentent de remarquables analogies avec les substances inorganiques. Comme ces dernières, elles peuvent, selon leur nature, se combiner avec les acides et les bases et former, dans un grand nombre de cas, des sels cristallisables d'une composition constante. Comme ces dernières encore, elles peuvent cristalliser par voie de fusion et de sublimation; dans l'industrie, on a fondé sur ces propriétés le mode d'extraction de plusieurs principes colorants : nous citerons comme exemples, l'alizarine et l'indigotine.

Ces substances n'ont encore été soumises à aucune classification rigoureuse; néanmoins, pour faciliter leur étude, nous les diviserons en six chapitres, dans chacun desquels nous grouperons celles de ces substances qui présentent entre elles le plus grand nombre de propriétés communes.

1° Acides organiques et leurs combinaisons avec les bases.

2° Alcalis organiques et leurs combinaisons avec les acides.

3° Substances neutres d'origine végétale (dextrine, glucose, alcool, chloroforme, éther).

4° Matières colorantes d'origine végétale et d'origine animale (bleus d'indigo, carmin, laques).

5° Acides gras, savons, colles, sels ammoniacaux, cyanures.

6° Carbures d'hydrogène, huiles de goudrons et de schistes, et produits qui en dérivent.

Le nombre des substances organiques étant considérable, nous n'étudierons que celles qui sont susceptibles d'emplois importants dans l'industrie et dans la médecine.

CHAPITRE PREMIER.

ACIDES ORGANIQUES ET LEURS COMBINAISONS AVEC LES BASES.

Un grand nombre d'acides organiques existent tout formés, soit dans le suc, soit dans les fruits de certains végétaux; d'autres prennent naissance par la réaction de l'acide azotique sur le sucre et les substances amylacées, comme l'acide oxalique, qu'on trouve également dans les végétaux. Enfin, quelques-uns se produisent par la décomposition des matières organiques par la chaleur. Parmi ces derniers, nous citerons l'acide acétique obtenu par la distillation du bois en vase clos.

SECTION PREMIÈRE.

Acide acétique.

L'acide acétique est l'un des acides les plus importants du règne organique. Aujourd'hui, on le prépare en grand par la décomposition du bois dans des appareils distillatoires. Comme le procédé est très-compliqué, nous le diviserons en six parties, dans lesquelles nous traiterons :

1° De la distillation du bois.

2° De la distillation de l'acide pyroligneux ou acide acétique brut.

3° De la transformation de l'acide pyroligneux en acétate de chaux.

4° De la transformation de l'acétate de chaux en acétate de soude.

5° De la décomposition de l'acétate de soude par l'acide sulfurique pour en extraire l'acide acétique.

6° De la rectification de l'acide acétique.

1° DISTILLATION DU BOIS.

Lorsqu'on soumet le bois à une distillation en vase clos, le produit dominant de cette distillation est l'acide acétique impur, ou acide pyroligneux. Les bois durs, lourds, qui renferment beaucoup de matière incrustante, sont généralement préférés ; ils produisent, à poids égal, une plus grande quantité d'acide acétique que les bois légers et poreux ; ces circonstances sont d'ailleurs bien connues des personnes qui exploitent cette industrie, et nous ne nous y arrêterons pas plus longtemps.

Les appareils employés pour la distillation du bois reposent tous sur le même principe : seulement ils varient dans leur forme, dans la disposition du four et dans celle des condensateurs ; tantôt ce sont de vastes chaudières en fonte fixées à demeure dans un fourneau, comme celle de l'appareil perfectionné que nous avons représenté pl. 5, fig. 76 ; tantôt ces vases sont des cylindres mobiles en forte tôle, qui peuvent être enlevés du four après l'opération. Cette disposition, qui est la plus convenable, est aujourd'hui généralement adoptée dans les fabriques d'acide acétique. La pl. 14, fig. 243, présente le plan du système complet d'un appareil en ce genre.

Le vase distillatoire, fig. 242, ABCD a la forme d'un cy-

lindre aplati ; il est construit en forte tôle ou mieux en fer battu ; et vers sa partie supérieure, c'est-à-dire sur CD est fixé un tuyau E, dont la longueur est de 6 décimètres à peu près, et le diamètre de 1 décimètre. On ferme l'appareil avec un couvercle également en fer battu, dont le bord est percé de trous qui correspondent à ceux du bord supérieur du vase distillatoire. Ces trous servent à recevoir des boulons, qui serrent le couvercle au moyen de clavettes. Afin de pouvoir transporter ces appareils, ils sont munis de quatre crochets par lesquels on les enlève avec une grue, comme l'indique la pl. 14, fig. 243. La construction du four est la même que celle du vase distillatoire, et il est disposé de manière à ce qu'on puisse laisser de 8 à 10 centimètres d'espace autour, et 2 décimètres de distance entre sa partie supérieure et celle du vase, qui repose dans ce four sur une plaque de fonte, échancrée de distance en distance, pour donner un libre passage à la flamme. Le foyer est sans grille, il a les mêmes dimensions que le four, et il est échancré lui-même à sa partie supérieure pour donner passage au tube E. L'appareil étant disposé, on adapte l'allonge F G qui entre à frottement sur le tube E, dont la forme est un peu conique. La partie G entre librement dans le tube H. Ce tube HI, qui compose le condensateur, est entouré de toute part d'un cylindre KL, à la partie inférieure duquel est soudé un conduit M qui amène l'eau d'un réservoir. L'eau s'élève dans le cylindre extérieur, et peut s'échapper par le conduit N. L'extrémité du condensateur I entre dans une boîte O, et se termine un peu au-dessous de l'ouverture qui établit une communication avec la seconde boîte R, à laquelle est adapté un tube dont l'ouverture se trouve au-dessus du tube de communication des deux boîtes, et qui se rend dans la cuve S ; celle-ci communique avec une autre cuve T par le canal *q*, *q*, ainsi de suite, jusqu'à la dernière V. A la partie de la boîte supérieure O, est placé un tube P Q qui vient se rendre sous le fourneau ; ce tube est destiné à apporter les gaz pour en opérer la combustion. La capacité des vases distillatoires doit être telle qu'ils puissent contenir 100 kilog. (1) de bois de menuise. Après avoir coupé le bois en deux, on en remplit un des appareils ; on lute le couvercle avec un mélange de terre à four et d'argile, puis on le serre avec les clavettes. L'extérieur du cylindre doit être recouvert d'une légère couche de terre que l'on étend à l'aide d'un pinceau. Cette

(1) Dans quelques fabriques, les cylindres ont une capacité suffisante pour recevoir un chargement de 800 à 1000 kilogrammes de bois. E. L.

couche suffit pour garantir le vase de l'action destructive du feu. Cette opération préliminaire étant terminée, on introduit l'appareil dans le fourneau au moyen de la grue : on place l'allonge FG, et avec de la terre on lute les jointures EF, GH; on recouvre ensuite le fourneau de sa plaque qui, comme l'inférieure, doit être percée pour donner passage à la fumée. On allume alors le feu, et lorsque l'acide et le goudron commencent à distiller, le condensateur commence à s'échauffer, on ouvre alors le robinet du conduit M pour faire entrer de l'eau froide dans le tube KL; celle-ci, arrivant par la partie inférieure, force l'eau qui s'est échauffée à sortir par le tube supérieur N (1).

Les produits liquides et gazeux se rendent tous dans la boîte O. Les premiers passent dans celle R et s'écoulent par le tube qui communique avec la cuve S; une partie du goudron se sépare de l'acide, s'amasse au fond de cette cuve, passe dans la seconde, dans la troisième, et enfin dans la quatrième. Lorsque la dernière est pleine, on fait passer l'acide de celle-ci dans de vastes cuves, en se servant d'une pompe en bois; là on le laisse reposer pendant plusieurs jours avant de l'employer. Quand le bassin S est plein de goudron, on le retire pour le porter dans d'autres grands bassins construits en maçonnerie dans le sol.

Les seconds produits, qui sont gazeux, passent par le tube PQ pour se rendre sous le four, où, se trouvant en contact avec le feu, ils s'enflamment et servent à échauffer l'appareil : l'opération du cylindre dure de cinq heures à cinq heures et demie, et l'on reconnaît qu'elle est terminée lorsque le tube H cesse de s'échauffer. On enlève l'allonge EG après avoir ôté le couvercle du four au moyen de la grue; on passe les anneaux dans les crochets du vase distillatoire, que l'on sort du fourneau pour le remplacer par un autre appareil qui doit être tout disposé; on recouvre le four de sa plaque, on adapte l'allonge et on procède de nouveau à la distillation, comme nous l'avons indiqué. Le récipient sorti du fourneau doit être bouché avec un couvercle qui s'adapte sur le tube E; par ce moyen on empêche que l'air, en s'introduisant dans l'appareil, ne consume une certaine quantité de charbon. Dans une fabrique, le nombre des fours s'élève jusqu'à huit; une grue fait le service pour deux appareils et pour quatre, si on les a disposés sur deux rangs. Tous les appareils sont montés de la même manière que celui

(1) Cette eau chaude, qui doit être reçue dans un baquet, peut servir à une foule d'usages.

que nous avons décrit; seulement, au lieu de faire rendre les conduits de la boîte R dans la cuve S, on les fait tous communiquer dans une gouttière qui se verse dans la cuve S. On doit disposer les appareils de manière qu'on ne soit obligé d'en changer que deux à la fois; par exemple, toutes les douze heures on renouvelle deux cylindres. Pour le service des huit fours, on devra avoir quarante cylindres, et le charbon ne sera retiré qu'au bout de quinze à vingt heures. Avant de le rentrer en magasin, on le laissera pendant plusieurs heures exposé à l'air, afin de s'assurer qu'il est bien éteint. On peut, toutes les vingt-quatre heures, faire cinq opérations dans chaque four, ce qui en donne quarante pour les huit fours. Chaque opération est de 100 kilog. de bois de menuise, ce qui fournit 4000 kilog., qui produisent en charbon 1014 kilog. Les produits liquides sont : acide pyroligneux brut, 2335 kilog. ou 2204 litres, d'une pesanteur spécifique de 1,027; goudron, 330 kilog.

DISTILLATION DE L'ACIDE PYROLIGNEUX.

Comme nous l'avons vu, l'acide acétique impur porte, dans les arts, le nom d'acide pyroligneux. Cet acide ayant été séparé de la plus grande partie du goudron par le repos, on le décante et on commence son épuration par une distillation ménagée. Cette distillation, qui a pour but de le débarrasser de la majeure partie du goudron et des matières pyrogénées qu'il peut encore retenir en dissolution, s'opère dans un alambic en cuivre de la capacité de 1200 litres; on le charge de 800 litres d'acide brut, et l'on commence le feu. Lorsqu'on en a obtenu environ les trois-quarts, on charge de nouveau l'appareil, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que tout l'acide soit distillé; vers la fin cependant, on fractionne les produits, puis on cesse le feu lorsque le goudron lui-même est entraîné.

Il est essentiel, dans des appareils de ce genre, 1° de réunir toutes les conditions pour distiller la plus grande quantité de liquide dans le moindre temps possible; 2° d'éviter la trop grande perte de combustible dans la construction du fourneau; 3° enfin, d'avoir des réfrigérants assez grands pour condenser la masse d'acide qui distille. L'alambic doit être construit de manière à présenter une grande surface avec peu de profondeur, et les dimensions de son chapiteau doivent être assez grandes pour donner un libre passage aux vapeurs. Le serpentin est formé de tuyaux en cuivre, placés dans une cuve, sous une légère inclinaison. Ces tuyaux sont réunis par des coudes de même métal, dont

la partie inférieure entre dans le tube, tandis que la partie supérieure le reçoit : disposition qui donne l'avantage de les nettoyer à l'intérieur. On place sous le bec de l'alambic, pour recevoir les liqueurs, un tonneau qui porte, au tiers de sa hauteur, une cannelle par laquelle on les soutire. Ce tonneau, qui est fermé, communique avec un second par sa partie moyenne. Un tube en cuivre établit également la communication avec un troisième réservoir. Par cette disposition, la perte qui résulte de la distillation est peu considérable puisqu'elle ne s'élève au plus qu'à 10 pour 100. Ainsi, les 2335 kilog. (2204 litres), se réduiront à 2101kil.500 (2003 litres 6/10). La pesanteur spécifique de l'acide est devenue moins considérable; différence que l'on doit attribuer au goudron qu'il tenait en dissolution.

TRANSFORMATION DE L'ACIDE PYROLIGNEUX EN ACÉTATE DE CHAUX.

Après cette distillation, l'acide pyroligneux se trouve séparé de la plus grande partie du goudron; c'est alors un liquide plus ou moins coloré en brun, d'une odeur pyrogénée, mais moins prononcée que celle de l'acide brut. Pour le transformer en acétate de chaux, on le verse dans une grande cuve, de manière à n'en remplir que la moitié environ ; puis on le traite par le carbonate de chaux réduit en poudre fine, qu'on doit ajouter avec précaution, pour éviter qu'une effervescence trop rapide ne fasse monter la liqueur au-dessus du vase. Lorsqu'on ne remarque plus d'effervescence avec le carbonate de chaux, et que cependant la liqueur rougit encore le papier de tournesol, on achève la saturation avec un lait de chaux, et on laisse reposer pour enlever l'écume qui s'est formée à sa surface. On emploie pour cette saturation 268 kilog. de carbonate de chaux, et 5 kilog. de chaux vive. La dissolution de l'acétate de chaux marque 12° Baumé, et représente, en acétate de chaux supposé sec, 416 kilog.

TRANSFORMATION DE L'ACÉTATE DE CHAUX EN ACÉTATE DE SOUDE.

Cette opération est fondée sur la décomposition de l'acétate de chaux par une dissolution de sulfate de soude. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et de l'acétate de soude. Voici comment on procède :

La dissolution claire d'acétate de chaux est séparée du dépôt par décantation; le dépôt est lavé avec une petite quantité d'eau qu'on réunit à la liqueur. Celle-ci est versée

dans une cuve et décomposée par une dissolution concentrée de 400 kilog. de sulfate de soude sec, ou par l'équivalent de sulfate cristallisé.

On mêle bien les liqueurs, on les brasse pendant plusieurs jours, puis on les laisse reposer afin de les décanter pour les mettre ensuite évaporer dans une chaudière en cuivre, dont la longueur est de 2 mètres 5 décimètres, sur 15 décimètres de large, et 8 décimètres de profondeur. La flamme circule autour de la chaudière : par l'ébullition, il se dépose du sulfate de chaux que l'on rassemble au moyen d'un râble en bois, vers la partie du réservoir la moins chauffée, d'où on l'enlève au moyen d'une écumoire. L'évaporation est continuée jusqu'à 38° Baumé : ce degré de concentration une fois atteint, on recouvre la chaudière afin de donner à la liqueur le temps de s'éclaircir : il suffit pour cela de douze à vingt-quatre heures. L'acétate de soude est ensuite mis à cristalliser dans des vases en tôle ayant 1m.60 de longueur, sur 1 mètre de large et 5 décimètres de profondeur; à leur partie inférieure est pratiquée une ouverture qui sert à faire écouler les eaux-mères. Au bout de cinq à six jours, la solution a abandonné tous les cristaux qu'elle pouvait fournir; les eaux-mères sont décantées et évaporées de nouveau de 28 à 30° : on procède ainsi jusqu'à ce que toute la masse soit cristallisée. Dans des opérations successives, on mêle les eaux-mères avec de nouvelles liqueurs. Les cristaux étant égouttés, on leur fait éprouver, dans une grande chaudière en fonte (1), la fusion ignée, ce que l'on désigne sous le nom de *fritte*. Tant que dure cette fusion, on doit constamment remuer la matière avec une spatule pour renouveler les points de contact. On ne se propose par là que de brûler le goudron qu'on n'avait pas encore pu séparer du sel. La fritte est continuée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée provenant du goudron qui se volatilise et de celui qui brûle. On reconnaît qu'elle est terminée lorsque, en traitant un peu d'acétate par l'eau, on obtient une dissolution sensiblement incolore.

On retire alors la matière de la chaudière avec une grande cuiller pour la projeter dans un vase contenant de l'eau. L'acétate de soude obtenu doit être fritté en deux fois. La dissolution des frittes étant complète, ne doit porter que

(1) On pourrait facilement régulariser cette opération en plaçant la chaudière dans un alliage métallique dont on maintiendrait la température entre + 230° et + 240° C. Cette température est suffisante pour brûler ou décomposer les matières pyrogénées et le goudron, mais elle est trop faible pour décomposer l'acétate de soude. E. L.

15 degrés, car, au-dessus de ce degré, elle ne laisse que difficilement déposer le charbon produit par la combustion du goudron. Les matières étrangères étant précipitées, on procède à l'évaporation des liqueurs que l'on porte jusqu'à 28 degrés, pour obtenir des cristaux par le refroidissement. On décante les eaux-mères, on les fait évaporer et ensuite cristalliser. Les cristaux prennent le nom d'acétate de soude de première fritte. On peut leur faire subir une deuxième fritte, puis une nouvelle cristallisation, et alors on les désigne sous le nom de seconde fritte; enfin, si l'on veut obtenir un sel très-pur, on leur fait subir une dernière cristallisation. Dans ces diverses opérations, la perte que l'on éprouve ne s'élève pas au-delà de 6 à 8 pour 100. Ainsi, on obtiendra en cristaux d'acétate de soude de la première fritte, 691kil.500, ce qui représente, en acétate sec, 417 kilog. Ces résultats sont fournis par une série d'opérations faites d'après les proportions indiquées ci-dessus.

EXTRACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE, DE L'ACÉTATE DE SOUDE.

Avant d'entrer dans les détails de cette extraction, nous allons décrire l'appareil dont on se sert; dans les fabriques, on le désigne sous le nom d'appareil de décomposition.

Il est formé d'une chaudière en fonte, pl. 14, fig. 244 AB, dont la capacité est de 400 litres, et le diamètre double de la profondeur; elle est placée à demeure dans un fourneau. Sur la chaudière s'adapte le chapiteau CC en cuivre; vers le bord est une tubulure D fermant par un bouchon de même métal : cette tubulure sert à introduire l'acide sulfurique. Au centre du couvercle est une espèce de trompe EF, à l'extrémité E de laquelle s'ajuste l'allonge GH, dont l'extrémité H entre dans le serpentin, formé de tuyaux en cuivre IK, LM, NO, disposés horizontalement dans une cuve en bois. Le tuyau K communique avec le tuyau L par un coude en cuivre dans lequel entre l'extrémité du tube K, l'autre extrémité du coude entre dans le tube L. La disposition est la même pour le reste de l'appareil. Dans la cuve plonge un tube dont la partie inférieure s'arrête à peu de distance du fond : il sert à amener l'eau froide; l'eau chaude est conduite par un canal placé à la partie supérieure.

Dans le commerce, on distingue quatre espèces d'acides extraits du bois.

1° L'acide de bon goût, marquant de 7 à 8° Baumé, extrait de l'acétate de soude fritté.

2° L'acide concentré, marquant 10° Baumé, extrait de l'acétate de soude fritté deux fois.

3° L'acide pur, à un équivalent d'eau. On le désigne souvent sous le nom d'acide cristallisable.

4° L'acide de mauvais goût, que l'on obtient en décomposant l'acétate de chaux par l'acide sulfurique.

ACIDE ACÉTIQUE DE BON GOUT.

Pour obtenir cet acide, on introduit dans l'alambic en fonte la moitié des cristaux de soude de la première fritte, 345 kil.750, qui équivalent à 208 kil.500 d'acétate sec ; on place ensuite le couvercle, que l'on lute à la jonction avec la chaudière en fonte avec le lut maigre : on lute avec la même matière la jonction de la trompe avec l'allonge, et celle de l'allonge avec le serpentin ; puis on verse, en plusieurs fois, dans l'alambic, par la tubulure C, 125 kilog. d'acide sulfurique à 66° de l'aréomètre Baumé. Il se développe une grande quantité de chaleur, et une portion d'acide acétique distille. Lorsque tout l'acide est introduit, on remue le mélange, puis on procède à la distillation. Le feu est soutenu et graduellement augmenté vers la fin de l'opération, qui est terminée lorsque l'action de la chaleur ne fait plus distiller l'acide acétique que goutte à goutte : alors on laisse refroidir l'appareil pour détacher le sulfate au moyen d'un ciseau, et l'on procède de la même manière à la décomposition de la seconde portion d'acétate de soude. On obtient des deux quantités, 586 kilog. d'acide à 7° Baumé. Cet acide a une teinte verte, due à une portion de cuivre du serpentin qu'il a dissous.

RECTIFICATION.

C'est ainsi qu'on désigne l'opération par laquelle on épure l'acide de toutes les matières étrangères qu'il peut contenir, et qu'on lui donne le degré de pureté et de blancheur que le commerce exige. L'appareil employé pour cette opération est ordinairement en cuivre (1) ; il est connu dans les fabriques sous le nom d'appareil à *rectifier*, pl. 14, fig. 245. La capacité de la chaudière est de 400 litres, et son diamètre plus grand que sa profondeur. Au centre du couvercle est placé un collet AB, dont la hauteur est de 2 décimètres et le diamètre de 4 décimètres ; il est légèrement évasé à sa

(1) Dans beaucoup de fabriques, on procède à la rectification de l'acide dans un alambic d'argent. Ce métal étant inattaquable par l'acide, le produit est plus pur que lorsqu'on emploie des vases en cuivre. E. L.

partie supérieure : sur le côté est pratiquée une tubulure C qui sert à charger l'appareil, et qui peut se fermer par le bouchon en cuivre D : sur le collet AB entre à frottement le chapiteau en porcelaine E, dans l'intérieur duquel règne une gouttière FF qui va se rendre au tube G, auquel s'adapte une allonge HI également en porcelaine : celle-ci communique aussi avec les tubes du serpentin, dont la disposition est la même que celle du serpentin décrit pour le premier alambic ; les tubes et les coudes, au lieu d'être en cuivre, sont en verre, en porcelaine, en grès ou en argent. Le chapiteau peut être en grès ou en argent. Toutes les jointures sont lutées avec le lut de tourteau et la colle de pâte.

OPÉRATION.

L'acide acétique impur, de l'opération précédente, est introduit dans la chaudière par la tubulure C. Après avoir fermé cette tubulure et rempli d'eau froide la cuve du serpentin, on allume le feu sous la chaudière. On recueille les premiers 12 litres séparément, puis en continuant la distillation, on obtient l'acide bon goût ; il est important de renouveler de temps en temps l'eau de la cuve, afin de pouvoir condenser toutes les vapeurs qui circulent dans le serpentin. L'opération terminée, on retire le feu.

Les 586 kilog. d'acide impur donnent 560 kilog. d'acide bon goût, à 7° Baumé, et 20 kilog. d'acide à 5 degrés. Ce dernier produit est rectifié lors d'une seconde purification.

ACIDE ACÉTIQUE CONCENTRÉ.

Après avoir fait subir à l'acétate de soude deux frittes et deux cristallisations, on introduit dans le premier alambic, pl. 14, fig. 244, 200 kilog. d'acétate de soude, privé en partie de son eau de cristallisation, et réduit en poudre. On verse dessus 139 kilog. d'acide sulfurique à 66° Baumé, et l'on procède lentement à la distillation. L'acide que l'on obtient est rectifié à la manière ordinaire. On peut, lors de sa rectification, fractionner les produits, et obtenir des acides de différents degrés. Ainsi, les premières portions marquent 4 degrés, les secondes 6 degrés, etc. L'acide provenant de la dernière portion peut même cristalliser par le refroidisssement. Cet acide porte ordinairement 10 degrés et remplace, lorsqu'il est bien préparé, le *vinaigre radical* extrait de l'acétate de cuivre.

ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE.

Cet acide s'obtient en suivant le même mode d'opération que celui indiqué pour l'acide concentré. Seulement il est essentiel d'employer l'acétate de soude anhydre, c'est-à-dire privé d'eau, ce à quoi l'on parviendra facilement en faisant éprouver la fusion ignée au sel provenant des cristaux de la première fritte, purifiés par deux cristallisations, et en réduisant le sel en poudre pour l'introduire dans le premier alambic, pl. 14, fig. 244, et en opérer la décomposition par son poids d'acide sulfurique à 66° Baumé. L'acide ainsi obtenu n'est pas encore à son maximum de concentration; il contient, en outre, un peu de cuivre en dissolution. Pour l'avoir pur et dans un grand état de concentration, on le redistille sur le quart de son poids d'acétate de soude anhydre, dans un alambic d'argent ou dans l'appareil à rectifier, que nous avons décrit précédemment. On doit conduire la distillation très-lentement. Le premier tiers du produit est recueilli séparément; les deux derniers sont de l'acide acétique au maximum de concentration. Lorsque la température est au-dessous de — 16 degrés, cet acide se prend en une masse cristalline incolore.

On peut également se procurer l'acide cristallisable, en distillant l'acide de bon goût, à 10° Baumé, sur de l'acétate neutre de potasse desséché. Dans cette opération, une partie de l'acide se combine avec la potasse pour former un biacétate. La partie aqueuse passe d'abord à la distillation; mais à mesure que la température s'élève, le biacétate se décompose, et l'acide qui distille est de l'acide acétique cristallisable, chimiquement pur. On doit éviter d'élever la température au-dessus de + 300°, afin d'empêcher la formation de produits pyrogénés.

ACIDE ACÉTIQUE RETIRÉ DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACÉTATE DE CHAUX.

Nous avons dit au troisième paragraphe, p. 7, que l'acide brut saturé par la chaux représentait 416 kilog. d'acétate de chaux supposé sec. Pour l'avoir dans cet état, il suffit d'évaporer les liqueurs, dans lesquelles il se forme, pendant l'évaporation, une grande quantité d'écume que l'on enlève avec soin. Le sel ainsi obtenu est légèrement fritté. C'est dans cet état qu'on l'emploie pour en opérer la décomposition.

On introduit dans l'appareil, pl. 14, fig. 244, 208 kilog. d'acétate de chaux, que l'on délaie avec 60 kilog. d'eau; et

lorsque le mélange est exactement fait, on y verse, après avoir luté le chapiteau, 133 kilog. d'acide sulfurique à 66° Baumé.

L'acide sulfurique doit être ajouté en différentes fois, et chaque fois il faut avoir soin de remuer la matière dans l'appareil au moyen d'une longue spatule en plomb. La distillation et la rectification se font comme nous l'avons déjà indiqué : on obtient en acide acétique à 7° Baumé, 270 kilog.

Les divers produits obtenus dans une fabrique d'acide pyroligneux sont employés d'une manière plus ou moins avantageuse dans les arts. Le charbon sert aux usages domestiques, pour les fonderies. Le goudron est consommé en partie dans la fabrique comme combustible; on en livre peu au commerce. L'acide pyroligneux est employé, comme nous l'avons déjà vu, pour la préparation des acétates de chaux et de soude : on en fait également usage pour préparer le pyrolignite de fer, dont nous parlerons un peu plus loin.

Enfin, l'acide acétique dans ses divers états de pureté et de concentration, reçoit de nombreuses applications dans l'industrie, les arts et la médecine, comme nous le dirons bientôt.

VINAIGRE RADICAL.

On désigne ainsi l'acide acétique préparé par la décomposition de l'acétate de cuivre par la chaleur. Pour l'obtenir, on introduit dans une cornue en grès de la capacité de 20 litres, et préalablement lutée, 20 kilog. d'acétate de cuivre. On la place dans un fourneau à réverbère, muni de son dôme et de son laboratoire, pl. 14, fig. 246. Une allonge se rend du col de la cornue dans un ballon tubulé à pointes, lequel communique avec un second ballon également à pointes. L'appareil est terminé par un ballon tubulé auquel est adapté un tube de Welter, dont la longue branche plonge dans un vase contenant de l'eau. Lorsque toutes les diverses parties de l'appareil ont été fixées au moyen de bouchons et de lut, on procède à la distillation, en conduisant d'abord le feu avec beaucoup de précaution pour éviter de faire casser la cornue. On l'augmente ensuite graduellement, en se guidant sur le dégagement du gaz, qui ne doit être ni trop lent, ni trop rapide. Il faut aussi, pendant l'opération, rafraîchir les divers ballons qui doivent être placés dans des terrines. Lorsqu'en soutenant le feu, il ne se dégage plus de vapeurs de l'intérieur de la cornue, on arrête le feu, et on laisse refroidir l'appareil. L'acide obtenu a une cou-

leur verte ; il porte 8° 1/2 Baumé. De 20 kilog. d'acétate de cuivre, on obtient 9 kil. 825 d'acide brut. Le résidu resté dans la cornue est de 6 kil. 500 de cuivre, à l'état métallique, mêlé avec une petite quantité de charbon. Ce cuivre est désigné dans le commerce sous le nom impropre d'*oxyde brun de cuivre*, et les fabricants de cristaux et de porcelaine l'emploient pour colorer ces matières.

L'acide ainsi obtenu a besoin d'être purifié ; à cet effet, on l'introduit dans une cornue en verre à tubulure, de la capacité de 12 litres environ. On adapte à son col une allonge qui se rend dans un ballon tubulé. La cornue doit être chauffée au bain de sable. Les premières portions de liquide qui distillent sont ordinairement très-faibles ; aussi, doit-on fractionner les produits jusqu'à ce qu'ils marquent 9° à l'aréomètre Baumé. Alors on place un ballon pour recevoir la totalité du produit, et l'on distille jusqu'à siccité. L'acide obtenu marque 10 à 11° à l'aréomètre de Baumé. Les liqueurs faibles sont de nouveau distillées pour obtenir de l'acide plus fort, comme nous venons de l'indiquer. Les 9 kil.875 d'acide brut fournissent, à la purification, 6 kilog. d'acide à 10° 1/2, 3 kilog. d'acide à 6° et 500 grammes d'acide marquant 3° 1/4.

Nota. En traitant dans un vase distillatoire en verre, deux parties d'acétate de cuivre par une partie d'acide sulfurique à 66° Baumé, on obtient la totalité de l'acide acétique contenu dans l'acétate. Cet acide, purifié par une nouvelle distillation, a toutes les qualités de celui obtenu par la décomposition de l'acétate par la chaleur. En traitant le résidu par l'eau bouillante, on obtient une dissolution d'un beau bleu ; cette dissolution filtrée et convenablement concentrée, abandonne, par le refroidissement, d'abondants cristaux de sulfate de cuivre. Par sa simplicité et les résultats qu'il procure, ce procédé mérite de fixer l'attention des fabricants de produits chimiques ; il est incontestablement plus manufacturier que le premier.

On peut encore se procurer de l'acide acétique très-concentré et très-pur, en décomposant, par la chaleur, le biacétate de potasse ou de soude. On opère comme nous l'avons indiqué pour le vinaigre radical. Ce procédé est très-avantageux. Le biacétate de potasse fournit en acide acétique, de 34 à 35 pour 100 de son poids, et celui de soude, de 36 à 38.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide acétique, au maximum de concentration, se pré-

sente sous la forme d'une masse cristalline blanche. Au-dessus de + 16, c'est un liquide incolore, d'une odeur vive, pénétrante, bien caractéristique, qui, à cet état de concentration, exerce sur nos organes une action corrosive des plus marquées; très-étendu d'eau, sa saveur est agréable, il constitue alors le vinaigre ordinaire. Il rougit énergiquement les couleurs bleues végétales, notamment celles de violettes et de tournesol. Lorsqu'il ne contient qu'un équivalent d'eau, sa densité est de 1,063, et il entre en ébullition à + 120° centésimaux. Sa vapeur présente cette propriété remarquable, de s'enflammer au contact d'un corps en ignition et de brûler avec une flamme bleue pâle, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et dans quelques huiles essentielles. Par sa combinaison avec les bases, il forme une série de sels dont plusieurs sont très-importants pour les arts. Il est composé, supposé anhydre, de :

Carbone.	47,06
Hydrogène.	47,06
Oxygène.	5,88
	100,00

Le tableau suivant indique la quantité d'acide acétique pur que renferme l'acide acétique commercial, à divers degrés de densité.

QUANTITÉ pondérale d'acide anhydre dans 100 parties.	DENSITÉ à 15° C.	QUANTITÉ pondérale d'acide anhydre dans 100 parties.	DENSITÉ à 15° C.	QUANTITÉ pondérale d'acide anhydre dans 100 parties.	DENSITÉ à 15° C.
0	1.0000	29	1.0472	58	1.0740
1	1.0019	30	1.0485	59	1.0745
2	1.0037	31	1.0498	60	1.0749
3	1.0055	32	1.0510	61	1.0753
4	1.0072	33	1.0522	62	1.0756
5	1.0089	34	1.0537	63	1.0759
6	1.0107	35	1.0546	64	1.0762
7	1.0124	36	1.0558	65	1.0764
8	1.0141	37	1.0569	66 (*)	1.0765
9	1.0159	38 (*)	1.0580	67 (*)	1.0766
10	1.0177	39	1.0591	68 (*)	1.0766
11	1.0194	40	1.0601	69 (*)	1.0766
12	1.0211	41	1.0611	70	1.0765
13	1.0228	42	1.0621	71	1.0763
14	1.0245	43	1.0631	72	1.0759
15	1.0261	44	1.0640	73	1.0754
16	1.0277	45	1.0649	74	1.0748
17	1.0293	46	1.0658	75	1.0741
18	1.0310	47	1.0667	76	1.0732
19	1.0326	48	1.0675	77	1.0722
20	1.0342	49	1.0683	78	1.0710
21	1.0358	50	1.0691	79	1.0696
22	1.0373	51	1.0698	80	1.0681
23	1.0389	52	1.0705	81	1.0664
24	1.0404	53	1.0711	82	1.0646
25	1.0419	54	1.0717	83	1,0626
26	1.0433	55	1.0723	84	1.0603
27	1.0447	56	1.0729	85	1.0574
28	1.0460	57	1.0735	85.11	1.0570(*)

(*) On voit d'après ce tableau, que le poids spécifique n'est qu'un moyen infidèle pour déterminer la richesse réelle en acide anhydre au-delà de 66, 67 et 68 pour 100 d'acide réel; le poids spécifique diminue de façon qu'il est le même, à peu près, à 85 qu'à 38 pour 100 d'acide anhydre. D'où il suit que l'aréomètre ne peut servir à déterminer la richesse des liqueurs acétiques : il faut, dans ce cas, avoir recours aux méthodes acidimétriques; on trouvera la manière de procéder à ces essais dans le *Manuel du Vinaigrier*, qui fait partie de l'*Encyclopédie-Roret*. E. L.

Digitized by Google

FALSIFICATIONS.

L'acide acétique du bois que l'on rencontre dans le commerce est plus ou moins pur. Les substances que l'on y trouve le plus ordinairement sont l'acétate de soude et les acides minéraux, notamment l'acide sulfurique. On reconnait facilement l'acétate de soude en évaporant une quantité quelconque d'acide qui, s'il est pur, ne doit pas laisser de résidu; s'il en existe un, et que le traitant par l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide acétique, l'existence de l'acétate de soude dans les liqueurs est certaine. S'il contient de l'acide sulfurique, on en décèle la présence en versant, dans l'acide acétique, une dissolution de chlorure de baryum qui forme un précipité blanc insoluble de sulfate de baryte. On peut également reconnaître la présence de l'acide sulfurique dans l'acide acétique en faisant bouillir, pendant une demi-heure, 100 grammes de cet acide avec $^1/_2$ gramme de fécule. Si l'acide essayé est pur, le mélange refroidi donnera une coloration d'un bleu intense par l'addition de quelques gouttes de dissolution d'iode; dans le cas où cette coloration ne se manifesterait pas, l'acide acétique contiendrait de l'acide sulfurique ou un autre acide minéral.

USAGES.

L'acide acétique, à l'état de pureté, est employé dans les laboratoires de chimie; en parfumerie, on s'en sert pour préparer les divers vinaigres de toilette, dont l'emploi est devenu si général de nos jours. Le vinaigre de toilette dit anglais est composé de :

Acide acétique épuré à 8° Baumé. .	1000 gram.
Camphre en poudre.	120
Essence de lavande fine.	2
— de girofle..	4
— de cannelle.	2
Cochenille en poudre.	5

On mélange toutes les substances ensemble et on filtre au bout de quelques jours; ce vinaigre sert à remplir des flacons de poche préalablement garnis de sulfate de potasse granulé.

L'acide plus ou moins impur a de nombreuses applications dans les arts; on l'emploie principalement pour la préparation des acétates de potasse, de soude, de chaux et de plomb.

COMBINAISONS DE L'ACIDE ACÉTIQUE AVEC LES BASES.

ACÉTATES.

PROPRIÉTÉS.

Presque tous les acétates sont solubles dans l'eau; deux seulement sont insolubles, ce sont l'acétate de protoxyde de mercure et l'acétate d'argent; encore ce dernier n'est pas entièrement insoluble, car il peut se dissoudre dans moins de 100 parties d'eau froide.

Tous les acétates sont décomposés à une température plus ou moins élevée, mais les produits de la décomposition varient suivant la nature de la base. Si la base de l'acétate est énergique, comme celles des métaux de la première section, ils sont transformés en carbonates, et le seul produit volatil qui se forme est de l'acétone ou esprit *pyroacétique*. Ceux dont la base carbonatée est décomposée à la chaleur rouge donnent de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Enfin, les acétates dont la base est facilement réductible, laissent pour résidu un mélange du métal et de charbon; ils donnent, en outre, de l'acide acétique, de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'acétone.

Les acétates les plus employés dans les arts sont ceux de potasse, de soude, de chaux, d'alumine, de manganèse, de fer, de cuivre, de plomb, d'argent; nous les étudierons dans l'ordre indiqué.

ACÉTATES DE POTASSE.

L'acide acétique se combine avec la potasse en deux proportions et forme deux sels cristallisables: l'acétate neutre et le biacétate.

ACÉTATE NEUTRE DE POTASSE.

Ce sel que l'on désigne quelquefois sous le nom de terre foliée de tartre peut se préparer par deux procédés: 1° en saturant l'acide acétique par la potasse ou par son carbonate; 2° par la voie des doubles décompositions.

Premier procédé.

Dans les arts, on sature 24 kilog.375 d'acide acétique à 7 degrés, obtenu de l'acétate de soude de première fritte, par 25 kilogrammes de potasse perlasse à 66° alcalimétri-

ques. On filtre la dissolution, que l'on fait évaporer par portions dans une bassine d'argent. Lorsque l'évaporation est suffisamment avancée, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche, que l'on enlève au moyen d'une cuiller d'argent, en la ramenant sur les bords de la bassine : on opère ainsi jusqu'à ce que toute la matière soit convertie à l'état solide, et l'on retire le sel pour procéder à une autre opération. Quand tout a été folié, on en remplit la bassine, et après l'avoir recouverte, on chauffe jusqu'à ce que l'on ait obtenu la fusion ignée, au moyen de laquelle on détruit le goudron ou l'huile empyreumatique, qui se trouve dans l'acide acétique employé : on retire ensuite la bassine du feu : quand elle refroidie, on dissoût l'acétate dans l'eau; puis la dissolution est traitée à l'ébullition par du noir animal en poudre fine ; on la filtre ensuite sur du papier sans colle. Le produit de la filtration est parfaitement blanc. Les liqueurs filtrées sont de nouveau mises à évaporer pour en extraire le sel, ayant soin de n'opérer que sur de petites quantités à la fois, et lorsqu'on l'enlève avec la cuiller, de n'en prendre que de très-petites; il faut pourtant l'obtenir en masses légères. Lorsqu'il ne reste plus que 31 grammes environ de sel à folier dans la bassine, on retire le vase du feu en agitant la matière avec la cuiller pour empêcher qu'elle ne passe à la fusion ignée; puis on enferme dans des vases bien bouchés le sel ainsi préparé. Des quantités employées, on obtient 15 kilogrammes d'acétate neutre de potasse ou *terre foliée*. On peut également préparer ce sel, comme nous l'avons déjà indiqué en parlant du soufre doré et du kermès, c'est-à-dire en évaporant à siccité, dans une bassine en cuivre, l'acétate de potasse provenant de la saturation des liqueurs qui ont servi à la préparation de ces deux sels par l'acide acétique. On opère la fusion ignée dans la bassine en cuivre; on dissout dans l'eau, on filtre et l'on fait de nouveau éprouver au sel la fusion ignée, opération que l'on répète une troisième fois. Alors, le sel en dissolution dans l'eau est blanchi par le charbon animal, la liqueur filtrée, et la foliation faite dans la bassine d'argent, comme nous l'avons déjà indiqué.

Deuxième procédé.

Pour préparer l'acétate neutre de potasse par la voie des doubles décompositions, le moyen le plus économique consiste à verser dans une dissolution de 100 kilogrammes d'acétate de chaux sec, une autre de 113 kilogrammes de sulfate de potasse sec également. Après avoir filtré les liqueurs pour en séparer le sulfate de chaux, on lui fait éprouver la fusion

ignée dans une bassine de cuivre; on dissout la matière dans l'eau bouillante, on ajoute du noir en poudre pour décolorer et l'on filtre la liqueur; on procède à la foliation du sel, comme nous l'avons indiqué dans le premier procédé. Des proportions de matières ci-dessus, on obtient 121 kilogrammes d'acétate de potasse.

Il arrive souvent que, dans ces opérations successives, les liqueurs deviennent alcalines : on doit alors les saturer par de l'acide acétique de bon goût avant de les folier.

Ce mode d'opérer présente une économie notable sur le premier, en ce qu'il permet de remplacer la potasse par le sulfate de potasse et l'acide acétique épuré par l'acétate de chaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel peut cristalliser sous la forme de prismes. Il est très-déliquescent et par conséquent très-soluble dans l'eau; il se dissout aussi dans l'alcool. Sa saveur est chaude et légèrement amère, celui que l'on rencontre dans le commerce est en masse blanche et légère, offrant la réunion d'un grand nombre de paillettes micacées. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue avec l'acide arsénieux, on obtient un liquide fumant qui était connu autrefois sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*. Il est composé de :

Potasse..	48.48
Acide acétique.	51.52
	100.00

USAGES.

L'acétate neutre de potasse est employé en médecine comme fondant; on le désigne souvent dans les formules sous le nom de *terre foliée de tartre*.

BIACÉTATE DE POTASSE.

On le prépare en sursaturant l'acétate neutre de potasse par un excès d'acide acétique. En concentrant la liqueur jusqu'à légère pellicule, on obtient, par le refroidissement, des cristaux de biacétate. On peut également se procurer ce sel en saturant directement la potasse ou son carbonate par l'acide acétique employé en excès, évaporant la liqueur et la laissant cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le biacétate de potasse se présente tantôt sous la forme

de lamelles, tantôt sous la forme de longs prismes aplatis, suivant l'état de concentration de la liqueur. Ce sel est déliquescent; exposé à l'air, il en absorbe l'humidité et se liquéfie; l'alcool le dissout mieux à chaud qu'à froid : l'eau peut en dissoudre le tiers de son poids. A + 150 degrés environ, il fond sans se décomposer, mais si on élève la température, il se transforme en acétate neutre en abandonnant de l'acide acétique; nous avons vu qu'on met cette propriété à profit pour obtenir de l'acide acétique très-concentré et très-pur. Seulement, il est important de ne pas dépasser + 300 degrés, car au-dessus, l'acétate neutre se décompose ; il se forme un carbonate alcalin et l'acide acétique se transforme en acétone.

ACÉTATES DE SOUDE.

De même que la potasse, la soude s'unit avec l'acide acétique en deux proportions, et forme un acétate neutre et un biacétate.

ACÉTATE NEUTRE DE SOUDE.

On peut le préparer en saturant 50 kilogrammes d'acide acétique à 7 degrés par 40 kilogrammes de sel de soude cristallisé. On filtre la solution pour la faire évaporer jusqu'à 28 degrés, puis on la met dans des terrines que l'on abandonne pendant plusieurs jours, afin de donner aux cristaux le temps de se former. On décante ensuite les eaux-mères pour les rapprocher et obtenir une nouvelle cristallisation ; si ces eaux sont colorées, on les blanchit par le charbon animal. Après avoir converti tout le sel en cristaux, on doit avoir 33kilog.750 d'acétate cristallisé.

On peut obtenir ce sel plus économiquement en décomposant une dissolution de 52 kilogrammes d'acétate de chaux supposé sec par une dissolution concentrée de 48 kilogrammes de sulfate de soude sec ou par un poids équivalent de sulfate cristallisé : il se forme du sulfate de chaux insoluble et de l'acétate de soude soluble. On évapore la dissolution à siccité et l'on chauffe le résidu à 200 ou 250 degrés pour décomposer le goudron avec lequel il est mêlé. On purifie ensuite le sel par des dissolutions et cristallisations successives. Des proportions indiquées, on obtient 85 kilogrammes d'acétate cristallisé. Comme nous avons traité de la préparation en grand de ce sel dans la fabrication du vinaigre de bois, on peut voir à cet article les détails de l'opération et la manière la plus convenable d'opérer.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est incolore : il cristallise ordinairement en prismes obliques à base rhombe et quelquefois en aiguilles. Sa saveur est fraîche et agréable, quoique un peu amère. Sa densité à l'état anhydre est de 1,2, il est très-soluble ; l'eau à la température ordinaire en dissout le tiers de son poids ; il est également soluble dans l'alcool. Il est inaltérable à l'air. Quand on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation ; à une température plus élevée, il abandonne son eau et éprouve la fusion ignée : il ne se décompose qu'au rouge sombre. Il est formé de :

Soude.	24.76
Acide acétique.	19.24
Eau.	56
	100.00

USAGES.

Il est employé pour l'extraction en grand de l'acide acétique pur.

BIACÉTATE DE SOUDE.

Dans les fabriques de produits chimiques, on prépare ce sel en dissolvant l'acétate de soude neutre dans un excès d'acide acétique. En évaporant la liqueur, elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux de biacétate de soude. De même que le biacétate de potasse, ce sel est souvent employé dans les laboratoires pour se procurer de l'acide acétique très-concentré et très-pur. Il suffit pour cela de le chauffer à une température maximum de + 300 degrés dans une cornue en grès munie d'une allonge et d'un récipient pour recueillir l'acide qui distille. 100 parties de ce sel sec fournissent de 36 à 38 d'acide acétique monohydraté.

ACÉTATE DE BARYTE.

On prépare ce sel en traitant par l'acide acétique, à l'aide de la chaleur, le sulfure de baryum provenant de la décomposition du sulfate de baryte par le charbon ou le carbonate de baryte naturel réduit en poudre. L'acide étant en partie saturé, on filtre la liqueur pour la faire évaporer jusqu'à 25° Baumé, puis on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs semaines ; par le refroidissement, il se forme des cristaux que l'on sépare des eaux-mères, et que l'on fait sécher entre des feuilles de papier joseph.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel se présente sous la forme de cristaux prismatiques d'une blancheur éclatante : mais pour l'obtenir ainsi, il faut opérer sur des quantités de 15 à 20 kilogrammes, car autrement, il cristallise en aiguilles fines qui affectent cependant la forme prismatique. La saveur de ce sel est acide et légèrement amère. L'eau, à la température de + 16 degrés, en dissout les 4/5 environ de son poids. Lorsqu'on le chauffe au-dessous de la chaleur rouge, il abandonne une partie de son eau sans se décomposer. Il est formé de :

Baryte	56.83
Acide acétique	43.17
	100.00

USAGES.

Il est employé pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique et des sulfates solubles. Sa base forme avec l'acide sulfurique libre ou combiné du sulfate de baryte insoluble qui se sépare des liqueurs où il a pris naissance.

ACÉTATE DE STRONTIANE.

On l'obtient en saturant l'acide acétique par la strontiane ou son carbonate. En évaporant convenablement la liqueur, elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'acétate de strontiane ; on doit toujours laisser un léger excès d'acide dans les liqueurs.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en longs prismes quadrangulaires incolores ; il est inaltérable à l'air ; sa saveur est pénétrante et vive. Il est soluble dans l'eau et sa dissolution légèrement alcaline ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Chauffé à la chaleur rouge, il se décompose complètement. Il est formé de :

Strontiane	50.47
Acide acétique	49.53
	100.00

ACÉTATE DE CHAUX.

Nous avons déjà fait connaître le mode de préparation de ce sel, en traitant de l'acide acétique, mais tel qu'on l'ob-

tient, il est très-impur, ne peut servir dans une foule de circonstances, surtout lorsqu'on désire l'employer pour la préparation des acétates par la voie des doubles décompositions. L'huile essentielle et le goudron qu'il contient dans cet état, s'opposent toujours à la cristallisation de ces divers sels. Voici la manière dont il est convenable de procéder pour l'obtenir suffisamment pur. A cet effet, on verse dans une chaudière de cuivre étamé de l'acide acétique obtenu des cristaux de soude de la première fritte; et après l'avoir étendu de trois à quatre fois son poids d'eau, on le sature par le carbonate de chaux réduit en poudre, qu'on n'ajoute que par petites portions à la fois, afin que le dégagement de l'acide carbonique ne fasse pas passer le mélange par-dessus les bords de la chaudière. Lorsqu'une nouvelle addition de carbonate ne produit plus d'effervescence, la saturation est terminée. Après 24 heures de repos, on décante la liqueur claire et on lave le dépôt avec une petite quantité d'eau; on laisse reposer pour soutirer la liqueur claire et on évapore ces liqueurs à siccité dans une chaudière en fonte. On peut purifier ce sel en le dissolvant dans l'eau et le faisant cristalliser après avoir concentré la dissolution jusqu'à pellicule; mais cette opération est rarement utile, lorsque le sel doit servir à la préparation des acétates par voie des doubles décompositions.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel peut cristalliser. Ses cristaux sont formés d'aiguilles prismatiques, d'un aspect brillant et satiné. Sa pesanteur spécifique est de 1,005. Il a une saveur amère et faiblement acide; il est soluble dans l'eau; il ne peut pas, comme les acétates de potasse et de soude, subir la fusion ignée sans être décomposé. Il est formé de :

Chaux.	35.4
Acide acétique.	64.6
	100.0

USAGES.

L'acétate de chaux ainsi obtenu peut être employé avec plus d'avantage que l'acétate de plomb pour la préparation de l'acétate d'alumine, par la décomposition du sulfate double d'alumine et de potasse ou d'ammoniaque.

ACÉTATE DE MAGNÉSIE.

Il s'obtient en dissolvant le carbonate de magnésie dans

l'acide acétique, et filtrant la dissolution pour la faire évaporer et l'obtenir en masse. Ce sel n'est pas susceptible de cristalliser, ou du moins ses cristaux sont tellement irréguliers, qu'il est impossible d'en déterminer la forme. Sa saveur est âcre et très-amère. Il est composé de :

Magnésie	28,17
Acide acétique	71,83
	100,00

ACÉTATE D'ALUMINE.

Ce sel est très-employé dans la teinture et dans les fabriques de toiles peintes ; on le prépare à l'état de pureté en dissolvant dans l'acide acétique l'hydrate d'alumine pur ; on laisse en contact le mélange pendant plusieurs jours jusqu'à ce que l'acide soit saturé. En soumettant la dissolution à une évaporation lente à + 30 ou 40, l'acétate se dépose en cristaux prismatiques à quatre pans. La densité de ces cristaux est de 1,245 ; ils ont une saveur astringente rappelant l'odeur de l'acide acétique. Ce sel est composé de :

Alumine	23,38
Acide acétique	64,94
Eau	11,68
	100,00

PRÉPARATION DE L'ACÉTATE D'ALUMINE POUR LES ARTS.

Ce sel n'est employé dans les fabriques qu'à l'état de dissolution ; sa préparation repose sur la décomposition du sulfate d'alumine, ou du sulfate d'alumine et de potasse et d'ammoniaque (alun) par un acétate dont la base puisse former un sel insoluble avec l'acide du sulfate. C'est ordinairement l'acétate de plomb ou l'acétate de chaux que l'on emploie. L'acétate d'alumine est connu dans les fabriques sous le nom de *mordant d'alumine*. Voici la formule dont on se sert pour le préparer :

Eau bouillante	100 litres.
Alun épuré	50
Carbonate de soude en cristaux.	4
Acétate de plomb	40
	94 kilogrammes.

On met l'alun en poudre dans un tonneau en bois blanc ; on verse dessus l'eau bouillante et l'on remue avec un râble

jusqu'à ce que le sel soit dissous. On ajoute ensuite par portions le carbonate de soude; lorsque l'effervescence est terminée, on y verse en une seule fois l'acétate de plomb et on brasse le mélange pendant 10 minutes environ; les deux sels se décomposent réciproquement; il en résulte du sulfate de plomb insoluble qui se précipite et de l'acétate d'alumine qui reste en dissolution. Durant le refroidissement, on brasse cinq à six fois et on laisse déposer pendant 18 ou 20 heures.

En remplaçant l'acétate de plomb par l'acétate de chaux, on obtient un dépôt de sulfate de chaux et une dissolution d'acétate d'alumine; cette dissolution marque de 11 à 12 degrés à l'aréomètre Baumé; elle est employée dans la teinture et les impressions sur étoffes pour donner de la fixité et de l'éclat aux couleurs.

On peut encore obtenir l'acétate d'alumine à l'état de dissolution en versant dans une dissolution de sulfate d'alumine à 15° Baumé, une dissolution d'acétate de plomb, de baryte ou de chaux jusqu'à cessation de précipité. Au bout de 12 à 15 heures, on décante la solution d'acétate d'alumine qui surnage le dépôt.

ACÉTATE DE MANGANÈSE.

On le prépare par deux procédés : 1° en dissolvant le carbonate de manganèse dans l'acide acétique, filtrant la liqueur et la rapprochant pour la faire cristalliser; 2° ce procédé est plus manufacturier que le précédent et est fondé sur la décomposition du sulfate de manganèse par un acétate dont la base puisse former un sel insoluble avec l'acide du sulfate. A cet effet, on verse dans une dissolution de 100 kilogrammes de sulfate de manganèse supposé sec, une dissolution de 105 kilogrammes d'acétate de chaux également sec; on remue le mélange avec un râble. Les deux sels se décomposent réciproquement; on obtient du sulfate de chaux et de l'acétate de manganèse qui reste en dissolution. On laisse reposer plusieurs jours; la dissolution étant décantée et convenablement évaporée, abandonne, par le refroidissement, l'acétate de manganèse; les eaux-mères, soumises à une nouvelle évaporation avec les liqueurs provenant du lavage du dépôt de sulfate de chaux, peuvent fournir une deuxième cristallisation. Des quantités indiquées, on obtient 125 kilogrammes de sel bien cristallisé.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux, transparents,

Digitized by Google

d'une belle couleur rouge rosé inaltérable à l'air; sa saveur est astringente et métallique. A la température de + 15° C. l'eau en dissout le tiers de son poids; l'eau bouillante en dissout une quantité beaucoup plus considérable, mais qui n'a pas encore été déterminée. Il est composé de :

Protoxyde de manganèse	29,33
Acide acétique	41,46
Eau	29,21
	100.00

USAGES.

Ce sel est employé dans les fabriques de toiles peintes pour obtenir des nuances brunes. Pour cet emploi, l'expérience a prouvé qu'il doit être préféré au chlorure et au sulfate de la même base.

ACÉTATES DE FER.

Le fer forme deux combinaisons avec l'acide acétique : 1° un acétate de protoxyde; 2° un acétate de peroxyde ou de sesquioxyde.

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE FER.

On obtient cet acétate en dissolvant le fer ou mieux le sulfure de fer dans l'acide acétique. La solution a une teinte verdâtre ; elle absorbe promptement l'oxygène de l'air, et passe à l'état de peracétate. Lorsqu'on veut qu'il cristallise, il faut évaporer l'acétate de fer liquide sous le récipient de la machine pneumatique jusqu'à ce que la cristallisation s'opère. On peut également l'obtenir dans cet état, en dissolvant à chaud de la tournure de fer dans de l'acide acétique portant 8 degrés, et évaporant la liqueur jusqu'à 45 degrés. Par le refroidissement, il se forme un grand nombre de cristaux qui apparaissent sous la forme de houppes, formées par la réunion d'une multitude de prismes doués d'une grande consistance.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acétate de protoxyde de fer se présente sous la forme de petits cristaux d'un vert clair, quand il est hydraté. Ce sel est très-soluble dans l'eau. Exposé à l'air, il se recouvre en très-peu de temps d'une couche brune ocreuse, ce qui est dû à la tendance qu'a le protoxyde de fer à s'unir avec l'oxygène; aussi ce sel passe très-rapidement à l'état de per-

oxyde ; on ne peut le conserver que dans des flacons privés d'air et bouchés à l'émeri. Il est composé de :

Protoxyde de fer.	31.79
Acide acétique.	44.21
Eau.	24.00
	100.00

USAGES.

Il est quelquefois employé en médecine.

ACÉTATE DE PEROXYDE DE FER.

Ce sel est très-employé en teinture et dans les fabriques de toiles peintes ; on l'obtient à l'état de pureté en laissant de la tournure de fer en contact avec de l'acide acétique pendant 8 ou 10 jours, ou mieux en traitant le peroxyde de fer par un excès d'acide acétique.

Dans les fabriques d'acide acétique où l'on prépare ce sel en grand pour les besoins de l'industrie, la saturation se fait dans de vastes tonneaux que l'on remplit de vieilles ferrailles, principalement de vieux fers-blancs dont l'étain a été enlevé par la combustion. On remplit d'acido acétique, extrait de l'acétate de chaux, chacun des tonneaux à la partie inférieure desquels est une cannelle en bois, servant à donner issue au liquido, que l'on fait couler dans un baquet, et que l'on reverse dans le même tonneau. On réitère cette opération plusieurs fois dans la journée. La saturation du vinaigre n'a lieu qu'au bout de 15 ou 20 jours ; la dissolution est d'autant plus concentrée que le contact entre l'acide et le for aura été plus prolongé.

On peut encore obtenir ce sel par double décomposition ; à cet effet, on verse une dissolution de sulfate de fer dans une dissolution d'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Il se forme du sulfate de plomb et de l'acétate de fer qui reste en dissolution ; on laisse déposer 12 ou 15 heures et on tire à clair. Ce procédé est moins avantageux que le premier.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acétate de peroxyde de fer est toujours liquide, d'une couleur brun foncé ; par l'évaporation, il se prend en gelée ; mais il ne peut fournir de cristaux ; obtenu par les procédés que nous venons de décrire, ce sel contient toujours une certaine quantité d'acétate de protoxyde.

USAGES.

Il est employé dans les teintures noires sur laine, soie et coton. Les imprimeurs sur étoffes s'en servent pour obtenir les diverses nuances de rouille.

PYROLIGNITE DE FER.

Ce produit est un acétate de peroxyde de fer impur; depuis quelques années, il est employé dans la teinture en quantités considérables. On le prépare de la manière suivante :

On dispose dans un atelier un plus ou moins grand nombre de tonneaux de la capacité de 600 litres, sur une ou plusieurs lignes : ils sont ouverts à leur partie supérieure, portent inférieurement une cannelle en bois, fixée à peu de distance de leur fond; et au-dessous de chacun d'eux, on dispose un égal nombre de baquets qui, ordinairement, sont enterrés dans le sol. Les tonneaux ainsi préparés sont remplis de vieille ferraille sur laquelle on verse de l'acide brut, marquant 5 degrés et demi. Tous les jours on coule deux ou trois fois les tonneaux, c'est-à-dire que l'on fait couler dans les baquets l'acide brut que l'on reverse trois fois dans les tonneaux d'où il a été tiré. Au bout de dix jours, l'acide a dissous assez de for pour monter à 12 degrés, terme que l'on ne peut dépasser que difficilement par la saturation à froid. On porte ensuite les liqueurs marquant 12 degrés dans de grandes chaudières en fonte ou en cuivre, où elles sont chauffées avec un grand excès de tournure de fer. Lorsque les liqueurs ont atteint 15 degrés, ce que l'on reconnaît facilement en en mettant une petite quantité refroidir, on les verse dans de grands cuviers disposés à cet effet. Là elles s'éclaircissent par le repos, et sont ensuite renfermées dans des tonneaux de la capacité de 212 litres, pour être livrées au commerce. Pendant la saturation de l'acide brut par le fer, il se dépose une assez grande quantité de goudron sur la surface de la ferraille; quand celle-ci en est recouverte, l'acide n'a plus d'action sur elle; on la retire des tonneaux, et après l'avoir entassée, on y met le feu. La combustion détruit le goudron et la rend susceptible d'être employée de nouveau.

Le pyrolignite de fer ainsi préparé, est d'une couleur noire tirant un peu sur le rouge; il porte 15 degrés et contient encore du goudron, ce qui lui communique une odeur insupportable. On pourrait, au lieu d'employer directement l'acide brut dans la préparation de ce sel, se servir de l'acide auquel

on a déjà fait subir une distillation ; il serait même avantageux de faire arriver l'acide pyroligneux en vapeur dans de vastes cuviers entièrement remplis de ferrailles : ces cuviers serviraient alors de serpentin, et l'acide, en passant à travers la tournure de fer, se saturerait et viendrait s'écouler par une cannelle placée à la partie inférieure. Si cependant le pyrolignite, ainsi préparé, ne portait pas son degré, on achèverait la saturation dans des tonneaux de la forme de ceux dont nous venons de parler. Les frais de manutention, dans cette opération, se trouvent compensés par l'économie de temps que l'on est obligé d'employer en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut. D'ailleurs, les produits obtenus étant de meilleure qualité, cette raison suffit seule pour que l'on y recoure avec avantage.

USAGES.

Le pyrolignite de fer est employé pour les teintures en noir sur le fil et le coton, et pour teindre des chapeaux de feutre.

Il arrive souvent que, dans le commerce, on le rencontre altéré par des eaux-mères de sulfate de fer, fraude qui a même jeté beaucoup de discrédit sur l'emploi de ce sel, mais que l'on peut facilement reconnaître. A cet effet, on verse de l'azotate de baryte dans quelques grammes de pyrolignite de fer étendu d'eau distillée ; s'il se forme un précipité abondant, on peut en conclure que le sel a été mélangé d'eaux-mères de sulfate de fer. Il est même facile d'évaluer approximativement en quelle quantité. En recueillant le précipité, le lavant et le faisant sécher, nous avons trouvé, dans des échantillons qui nous ont été remis pour en faire l'analyse, 63 pour 100 de sulfate de fer, avec quelques traces de sulfate d'alumine. Les fabricants qui emploient le pyrolignite de fer ne sauraient trop se prémunir contre cette fraude, puisqu'elle influe singulièrement sur les résultats obtenus dans la teinture.

ACÉTATE DE ZINC.

Il se prépare en dissolvant l'oxyde ou le carbonate de zinc dans l'acide acétique. Au bout de quelques jours, la saturation est complète. La liqueur filtrée et convenablement évaporée abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'acétate de zinc. On peut aussi le préparer par voie de double décomposition en versant une dissolution d'azotate ou de sulfate de zinc dans une dissolution d'acétate de plomb. Si on soumet

la dissolution limpide à une douce évaporation, l'acétate se dépose en petits cristaux pendant le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acétate de zinc cristallise en lames rhomboïdales ou hexagonales; ce sel est très-soluble dans l'eau; sa saveur est âcre, amère, métallique. Lorsqu'on le projette sur les charbons incandescents, il brûle avec une flamme bleue. Il est composé de :

Oxyde de zinc.	27.14
Acide acétique.	32.23
Eau.	40.63
	100.00

USAGES.

Il est employé dans les fabriques de toiles peintes pour la préparation de certaines *réserves*.

ACÉTATE DE COBALT.

On le prépare en saturant l'acide acétique par l'oxyde de cobalt. Ce sel est très-déliquescent et cristallise difficilement. Sa dissolution est employée pour préparer une encre de sympathie, qui, invisible à froid, prend une belle couleur bleue par la chaleur.

ACÉTATE D'ÉTAIN.

Pour obtenir cet acétate, on traite l'oxyde d'étain, récemment précipité d'une dissolution de protochlorure d'étain, par l'acide acétique; on filtre, on évapore et on fait cristalliser la solution. On le prépare encore en précipitant le même sel d'étain, par l'acétate de potasse en excès ; le précipité est recueilli sur un filtre et légèrement lavé; on le dissout dans de l'eau aiguisée d'acide acétique; on filtre de nouveau, et la liqueur fournit, par l'évaporation, des petits cristaux prismatiques.

USAGES.

On peut employer l'acétate d'étain, avec avantage comme mordant, dans la teinture.

ACÉTATES DE CUIVRE.

Berzelius admet cinq acétates de bioxyde de cuivre; nous ne traiterons que de l'acétate neutre *ou verdet cristallisé* et du sous-acétate ou acétate basique; ces deux sels sont les seuls importants par leurs applications dans les arts.

ACÉTATE NEUTRE DE CUIVRE OU VERDET CRISTALLISÉ.

On prépare ce sel par deux procédés : 1° en traitant le vert-de-gris (sous-acétate de cuivre) par l'acide acétique; 2° en décomposant un sel de cuivre par l'acétate de chaux ou de plomb.

Premier procédé.

Pour obtenir l'acétate neutre par ce procédé, on délaie dans une chaudière de cuivre de la capacité de 200 litres environ, 40 kilog. de vert-de-gris avec 80 kilog. d'acide acétique à 5° Baumé. On soumet le mélange à l'action d'une douce ébullition ; on l'y maintient pendant deux heures environ, en ayant soin d'agiter de temps en temps avec une spatule de bois. Après quelques heures de repos, on décante la dissolution, et on fait bouillir le résidu avec une nouvelle quantité d'acide acétique : on réunit cette liqueur à la première ; et, après les avoir filtrées, on les remet dans une chaudière en cuivre où on les concentre jusqu'à pellicule. Arrivé à ce point de concentration, on verse la dissolution bouillante dans des cristallisoirs. Afin de faciliter la formation des cristaux, on suspend, dans chacun de ces vases, des bâtons fendus en quatre. Les cristallisoirs sont ordinairement placés dans une étuve chauffée à + 30° ; au bout de quelques jours, la cristallisation est terminée ; l'acétate de cuivre forme autour des bâtons des grappes de cristaux d'une belle couleur verte.

En soumettant les eaux-mères à une nouvelle évaporation, on peut en extraire le sel qui s'y trouve encore. Le résidu, insoluble dans l'acide acétique, est en partie formé de cuivre métallique mélangé à une petite quantité d'oxyde. On peut le transformer en acétate soluble, en l'exposant à l'action oxydante de l'air, après l'avoir humecté d'acide acétique.

Deuxième procédé.

Pour se procurer l'acétate neutre de cuivre par double décomposition, on précipite une dissolution de 100 kilog. d'acétate de chaux sec, par une dissolution de 135 kilog. de sulfate de cuivre cristallisé. Chaque sel doit être dissous dans 5 à 6 fois son poids d'eau. Ils se décomposent réciproquement. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et de l'acétate de cuivre qui reste dans les liqueurs, que l'on décante pour les faire ensuite évaporer dans les chaudières en cuivre jusqu'à légère pellicule. Ce degré d'évaporation une fois atteint, on les verse dans des vases où sont placés des

bâtons pour faciliter la cristallisation. On procède ensuite à l'évaporation des eaux-mères, pour en obtenir de nouveaux cristaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acétate neutre de cuivre est un sel d'une belle couleur vert foncé ; il cristallise en larges octaèdres dont la base est rhomboïdale ; sa saveur est désagréable, styptique et métallique ; il s'effleurit par son exposition à l'air et la surface des cristaux se recouvre d'une couche blanchâtre ; il est soluble, mais plus à chaud qu'à froid. Chauffé dans une cornue, il se décompose et abandonne son acide ; nous avons vu que c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation du vinaigre dit radical. Ce sel était désigné autrefois sous le nom de *cristaux de Vénus*. Il est composé de :

Bioxyde de cuivre.	39.50
Acide acétique.	49.38
Eau.	11.12
	100.00

USAGES.

Ce sel est employé dans les manufactures de toiles peintes pour préparer les *réserves* blanches pour la cuve d'indigo à froid. Il sert aussi à préparer le vert de Scheele et quelques couleurs.

SOUS-ACÉTATE DE CUIVRE OU VERT-DE-GRIS.

On le prépare dans le midi de la France par un procédé fort simple. Après la récolte des vins, on prend les marcs acides que l'on dispose par couches alternatives avec des lames de cuivre ; on forme ainsi un plus ou moins grand nombre de couches, que l'on place sous des hangars. L'air ambiant pénètre dans les vides qui existent entre les couches et oxyde le cuivre : cet oxyde se trouvant en contact avec l'acide acétique produit par l'alcool qui se trouve contenu dans les grappes, s'y combine ; mais comme l'oxyde est toujours en excès relativement à l'acide, c'est un sous-acétate qui se forme. Au bout de trois semaines ou un mois, on trouve que les lames de cuivre sont tapissées d'une couche plus ou moins épaisse de vert-de-gris ; on les retire et on leur fait subir plusieurs immersions dans l'eau, d'une minute seulement : ces immersions ont pour objet de déterminer le gonflement de la couche de vert-de-gris et de permettre d'en opérer plus facilement la séparation des pla-

ques : on procède ordinairement à cette opération en râclant les surface à l'aide de couteaux. Lorsqu'on a obtenu une suffisante quantité de vert-de-gris, on en forme, avec de l'eau, une pâte épaisse, que l'on façonne en boules de la grosseur du poing; on expose ensuite ces boules à l'air pendant quelques jours ; lorsque leur consistance est devenue suffisamment forme, on les renferme dans des sacs de peau pour les livrer au commerce.

Après cette opération, les plaques de cuivre sont exposées de nouveau à l'action du marc de raisin. On répète les mêmes opérations jusqu'à ce que ces feuilles aient été entièrement transformées en vert-de-gris ou *sous-acétate de cuivre.*

Dans quelques localités, on place le marc de raisin par couches alternatives avec des lames de cuivre dans des pots de terre; ce mode donne d'assez bons résultats ; mais l'excédant de produit qu'il procure, n'offre pas toujours une compensation suffisante des frais divers que son application nécessite.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le sous-acétate de cuivre que l'on rencontre dans le commerce est sous forme de boules d'un bleu verdâtre ou vert pâle. Ce sel est un mélange d'acétate neutre et de sous-acétate. Lorsqu'on le traite par l'eau bouillante, l'acétate neutre se dissout et l'acétate basique ou vert-de-gris, étant très-peu soluble, reste au fond du vase en une poudre pulvérulente d'un vert bleuâtre. Il est composé de :

Bioxyde de cuivre	60.25
Acide acétique	25.98
Eau	13.77
	100.00

USAGES.

Il est employé pour la préparation de l'acétate neutre et pour quelques préparations pharmaceutiques ; il remplace quelquefois l'acétate neutre pour faire le vinaigre radical. Ces deux acétates sont très-vénéneux, surtout le neutre ou *verdet cristallisé.*

ACÉTATES DE PLOMB.

Il existe quatre combinaisons définies de l'oxyde de plomb avec l'acide acétique. Nous n'examinerons que l'acétate neutre et l'acétate tribasique.

ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB.

Ce sel est le plus important de la série : il était connu autrefois sous nom de *sel de Saturne* ou *sucre de plomb*. On le prépare par des procédés très-variés, nous décrirons les principaux.

Premier procédé.

L'opération se fait ordinairement dans de grandes chaudières en cuivre. On commence par mettre dans la chaudière, dont la capacité doit être de 200 litres, environ 50 litres d'eau que l'on porte à 60° C.; on y ajoute environ 5 kilog. de litharge en poudre, et 5kil.500 d'acide acétique à 8° de l'aréomètre de Baumé. On remue continuellement le mélange avec une spatule pour empêcher qu'il ne s'attache au fond du vase. La dissolution de la litharge ne tarde pas à s'effectuer : l'acide doit toujours être en léger excès, afin qu'il ne puisse se former des sous-acétates. Pour continuer l'opération, on ajoute alternativement de l'acide et de la litharge, dans les rapports indiqués ci-dessus.

La dissolution terminée et la liqueur touchant au point de l'ébullition, on recouvre le vase afin de lui conserver sa chaleur le plus longtemps possible, et de donner au liquide le temps nécessaire pour s'éclaircir par le repos. Le degré marqué par le sel ne doit être que de 20 degrés; après l'avoir décantée, on la concentre, dans une chaudière jusqu'à 42 degrés, pour la faire cristalliser dans des petits baquets en sapin, où, par le refroidissement, elle se prend en une masse composée de petites aiguilles prismatiques qui se croisent en différents sens : on rapproche les eaux-mères pour une nouvelle cristallisation. Les cristaux, égouttés, sont mis à sécher dans une étuve dont la température ne doit pas dépasser 30 degrés.

50 kilog. de litharge, et 55 kilog. d'acide acétique à 8 degrés, produisent 120 kilog. d'acétate neutre de plomb cristallisé.

Deuxième procédé.

Nous croyons devoir appeler l'attention des industriels sur ce nouveau procédé : quand on veut obtenir un acétate de plomb neutre, on place des plaques minces de plomb parfaitement décapées, dans des vases plats contenant du vinaigre distillé bouillant, marquant froid 5 degrés à l'aréomètre Baumé. Après 5 à 6 heures d'immersion, on soutire complètement la liqueur et on laisse le métal s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'air; lorsqu'il est recouvert

d'une couche épaisse d'oxyde de plomb (ce qu'on connaît quand il est devenu entièrement blanc), on le fait tremper de nouveau dans le même acide et on l'y laisse pendant 8 à 10 jours; au bout de ce temps, on soutire la liqueur et on la filtre; cette liqueur étant évaporée à 5° Baumé, et versée bouillante dans des cristallisoirs en plomb, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acétate de plomb d'une neutralité parfaite et d'une extrême blancheur.

Dans plusieurs fabriques de produits chimiques où l'on prépare ce sel en grand, on rend ce procédé plus économique en opérant de la manière suivante : on met du plomb en grenailles ou en feuilles minces, dans un grand cuvier en bois blanc muni d'un robinet à la partie inférieure; on y verse comme ci-dessus de l'acide acétique distillé bouillant à 5 degrés Baumé. Après un contact de quelques heures, on ouvre le robinet pour faire couler l'acide, mais le plomb en reste mouillé. Le métal, au contact de l'air, s'oxyde rapidement. Au bout de quelques jours, on verse de nouveau le même acide dans le cuvier : cet acide dissout l'oxyde formé, s'y combine et donne naissance à de l'acétate neutre de plomb qui reste en dissolution. Quand cette dissolution est suffisamment saturée, on la soutire et après l'avoir filtrée, on la concentre jusqu'à 42° Baumé; elle abandonne par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux blancs, la plus grande partie de l'acétate neutre qu'elle contient. Le plomb plus ou moins attaqué qui reste dans le cuvier est traité par l'acide acétique jusqu'à ce qu'il soit entièrement dissous. Les eaux-mères sont évaporées avec des liqueurs neuves pour en retirer le sel.

Troisième procédé.

Ce procédé, dont l'initiative est due à M. Maire, fabricant de produits chimiques à Strasbourg, diffère des précédents, en ce qu'on emploie l'acide acétique à l'état de vapeur au lieu de l'employer à l'état liquide.

Voici comment M. Maire conseille d'opérer : on prend un vase d'une capacité proportionnée à la quantité d'acétate qu'on se propose de produire en une seule fois, et d'une matière que l'acide ne saurait attaquer. Cet appareil est fermé par un couvercle que l'on fixe par des boulons ou tout autre moyen. A la partie inférieure de ce vase, on place un faux-fond percé de trous fins et destiné à livrer passage à la vapeur acide. Afin de prévenir toute perte d'acide, on place dans le vase, à différentes hauteurs, plusieurs diaphragmes perforés, semblables au faux-fond précédent, et sur chacun

desquels on répand une couche de litharge, puis on ajuste le couvercle aussi exactement que possible.

Cela fait, on met, dans un appareil distillatoire, de l'acide acétique à 5 ou 6° Baumé. On le chauffe et on conduit la vapeur par un tuyau sous le faux-fond. Cette vapeur passe à travers les trous du faux-fond et des diaphragmes, se répand dans toute la capacité du vase et entre en combinaison avec l'oxyde de plomb (litharge), avec lequel il forme un acétate qui tombe au fond et qui, dans sa chute, rencontre le courant ascendant de vapeur acide, qui le sature et le rend parfaitement neutre. Pendant cette réaction, les parties les plus aqueuses de la vapeur, devenant en partie libres et conservant leur température, continuent à s'élever, et, dans leur passage à travers les couches successives de litharge, sont dépouillées de l'acide qu'elles pouvaient encore contenir.

Les vapeurs, réduites ainsi à l'état d'eau vaporisée à peu près pure, s'échappent alors par un ou plusieurs tubes placés au sommet de l'appareil, et comme elles conservent encore une haute température, on les conduit à travers un serpentin dans un vase où l'on fait évaporer l'acétate ou les eaux-mères par la chaleur. La distillation de l'acide se prolonge jusqu'à ce que l'acétate renfermé dans le vase soit devenu légèrement acide, ce qu'on reconnaît quand la dissolution rougit le papier de tournesol. Cet indice indique que l'opération est terminée ; on soutire alors la dissolution par un robinet inférieur et on la dirige dans les cristallisoirs. Au bout de quelques jours, on en retire le sel qui, d'après M. Maire, est d'une qualité supérieure à celui obtenu par les moyens ordinaires.

L'action chimique entre l'oxyde et l'acide acétique est si complète, et l'évaporation tellement énergique, qu'il arrive souvent que la dissolution d'acétate se concentre au point de se prendre en masse dans l'appareil. Pour remédier à cet inconvénient, M. Maire a proposé de délayer la litharge dans les eaux-mères d'une opération précédente et de procéder ensuite comme il vient d'être dit. Il assure qu'alors l'opération se fait très-régulièrement, donne un produit très-beau, parfaitement cristallisé, et que la seule précaution à prendre, c'est de précipiter le cuivre qui accompagne toutes les litharges du commerce et qui se dissout en même temps que cet oxyde. On y parvient facilement en introduisant quelques lames de plomb dans la dissolution avant de la verser dans les cristallisoirs.

M. Maire affirme que son procédé procure une grande économie de main-d'œuvre et combustible ; il fait en outre

observer que ce mode de traitement peut s'appliquer à la fabrication d'un grand nombre d'acétates et notamment à l'acétate neutre et basique de cuivre.

FABRICATION DE L'ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB AVEC L'ACIDE PYROLIGNEUX (PROCÉDÉ SCHNEDERMANN).

Pour fabriquer, avec l'acide pyroligneux, de l'acétate de plomb pur et cristallisé, il faut, dit M. Schnedermann, que cet acide soit débarrassé, autant que possible, des matières pyrogénées ou empyreumatiques qu'il renferme, puisque des faibles quantités de celles-ci suffisent, non-seulement pour communiquer à l'acétate une coloration en brun, mais aussi pour s'opposer plus ou moins à sa cristallisation. Dans les fabriques d'acide pyroligneux, on se contente souvent de préparer un acétate de plomb impur, mélangé à une grande quantité de substances pyrogénées, en dissolvant de la litharge dans cet acide distillé une seconde fois, et d'évaporer la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse par le refroidissement. Ce produit qu'on emploie à la préparation de l'acétate d'alumine dans les teintureries et dans les manufactures d'impressions sur étoffes, n'est pas suffisamment pur pour un grand nombre de couleurs, et tout-à-fait impropre quand il s'agit de nuances délicates et pures, parce que les substances pyrogénées que l'acétate d'alumine, ainsi préparé, renferme toujours, les altèrent et les ternissent. Pour préparer de l'acétate d'alumine propre à produire ces nuances, on se sert, aussi bien que pour le jaune de chrôme, d'acétate de plomb pur, qu'on prépare avec l'acide acétique pur également. A l'aide du procédé suivant, comparativement simple et économique, on parvient à fabriquer avec l'acide pyroligneux, un acétate de plomb presque complètement pur.

L'acide pyroligneux brut est distillé comme nous l'avons indiqué page 6, pour le débarrasser de la majeure partie des matières pyrogénées qu'il renferme. En cet état, on le sature avec de la chaux éteinte qu'on ajoute en excès, en laissant la liqueur, qu'on agite fréquemment, exposée à l'air pendant vingt-quatre heures. La chaux précipite ainsi une grande portion des matières pyrogénées, en formant avec elles une masse insoluble brune ou brun-jaune. L'exposition à l'air favorise cette précipitation, parce que les matières pyrogénées ne se combinent guère avec la chaux que lorsque, par l'action de l'air, elles ont éprouvé un changement qui leur fait prendre une couleur plus foncée.

La solution d'acétate de chaux est séparée du dépôt par décantation ou tirée au clair, et le dépôt lavé avec de l'eau

qu'on réunit à la liqueur. Celle-ci est encore très-fortement souillée par les matières pyrogénées et est encore, en conséquence, colorée en brun.

On la chauffe jusqu'à la température de l'ébullition, et on y ajoute, pendant qu'elle est chaude, par petites portions, une solution aqueuse et limpide de chlorure de chaux, tant que sa couleur pâlit par l'ébullition. Une très-grande portion des matières pyrogénées, encore présentes, sont ainsi détruites, et la liqueur prend enfin une couleur brun jaunâtre; après quoi, une nouvelle addition de chlorure de chaux n'y produit plus de décoloration.

Cette liqueur est alors évaporée à siccité, et le résidu gris jaunâtre, et qui consiste en acétate de chaux et en une faible proportion de chlorure de calcium, est décomposé par l'acide sulfurique. On prend, à cet effet, pour trois parties de ce résidu, environ deux parties d'acide à 66° Baumé (qu'il conviendrait de doser plus exactement dans les travaux en grand), et on opère la décomposition, soit en étendant l'acide avec son égal volume d'eau, plus ou moins, suivant le besoin, mélangeant au résidu et distillant dans un appareil semblable à celui que nous avons décrit page 9, soit en mélangeant l'acide avec l'acétate de chaux, laissant quelques jours en repos sans chauffer, étendant alors avec de l'eau, laissant déposer le sulfate de chaux, afin d'obtenir une liqueur parfaitement claire sans employer la distillation. Un avantage de ce dernier procédé, c'est que l'acide n'est que peu ou point étendu d'eau, que cette eau n'y est versée que par petites parties, pour qu'il n'y ait pas une élévation de température trop considérable, et mélangée intimement par le broyage avec le résidu finement divisé.

On abandonne donc le mélange pendant plusieurs jours dans un vase couvert, puis on l'étend avec de l'eau, et après la précipitation du sulfate de chaux, on tire au clair la liqueur.

Si l'acide sulfurique était, avant le mélange avec le résidu (acétate de chaux), étendu d'une grande proportion d'eau, le sulfate de chaux qui se formerait affecterait une structure cristalline, poreuse et boursoufflée; il ne serait pas aussi dense et renfermerait dans ses interstices une grande quantité du liquide.

La liqueur obtenue par l'un ou l'autre de ces moyens, et qui n'est plus que faiblement colorée, renferme, indépendamment de l'acide acétique, une petite proportion d'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure de calcium, et, en outre, la plupart du temps, un peu d'a-

cide sulfureux, et même celle préparée par le dernier procédé, du sulfate de chaux en dissolution. On la sature à chaud avec de la litharge, jusqu'à ce qu'elle ne manifeste plus qu'une légère réaction acide. De cette manière, il se forme avec l'acétate de plomb, un peu de chlorure de ce métal, et dans le dernier mode, aussi du sulfate de plomb, sels qui se déposent sous forme de précipité blanc. Une petite portion de l'oxyde de plomb se trouve ainsi perdue; on peut, toutefois, recueillir ce précipité pour en extraire le plomb. La liqueur faible, décantée sur ce précipité, est évaporée jusqu'à 42° Baumé, et mise à cristalliser. On obtient ainsi des cristaux d'acétate de plomb coloré encore en jaune, mais suffisamment pur pour la plupart des applications. Par des dissolutions et des cristallisations répétées, on peut, sauf une faible proportion de chlorure de plomb, l'obtenir incolore et parfaitement pur.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acétate neutre de plomb, préparé par les trois premiers procédés, est blanc; sa saveur, d'abord sucrée, devient âpre et astringente. Il cristallise ordinairement en petites aiguilles brillantes, satinées, qui ont la forme de prismes à quatre pans terminés par des sommets dièdres. Sa densité est de 2.345. Il est soluble dans les 7/10 de son poids d'eau froide; la dissolution est parfaitement neutre, mais si on l'expose pendant quelque temps à l'air, elle en absorbe l'acide carbonique et acquiert une faible réaction acide : elle peut alors rougir la teinture de tournesol.

Lorsqu'on expose ce sel à une température de + 100 degrés, il abandonne toute son eau de cristallisation ; à + 200 degrés, il éprouve la fusion ignée; à une température plus élevée, mais au-dessous du rouge, il perd une portion de son acide qui se décompose, du moins en partie, en acétone et en acide carbonique : on obtient pour résidu un acétate basique. Il est composé de :

Protoxyde de plomb	58.71
Acide acétique	26.96
Eau	14.33
	100.00

USAGES.

L'acétate de plomb est employé dans les arts, pour préparer les jaunes de chrôme. Dans les teintureries et les manufactures de toiles peintes, on en consomme des quantités

considérables, pour la préparation de l'acétate d'alumine. Pour ce dernier emploi, on se sert souvent de l'acétate obtenu avec l'acide pyroligneux. Lorsque ce sel a été préparé par le dernier procédé que nous avons décrit, il est suffisamment pur pour cet usage.

ACÉTATE TRIBASIQUE DE PLOMB.

Ce sel, qu'on désigne souvent sous le nom de *sous-acétate de plomb*, s'obtient en faisant bouillir 100 parties d'acétate neutre de plomb (sel de saturne) dissous dans l'eau, avec 33 parties de litharge réduite en poudre fine. Lorsque tout l'oxyde est dissous, la dissolution est filtrée, puis évaporée jusqu'à 42° Baumé, afin d'obtenir des cristaux par le refroidissement.

On peut encore obtenir ce sel, en mélangeant cinq parties en volume, d'une dissolution d'acétate neutre, saturée à froid, et d'une partie d'ammoniaque à 22° Baumé. Au bout de quelques jours, les liqueurs abandonnent des cristaux d'acétate tribasique de plomb. Ce procédé est moins usité que le premier.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en lames blanches et opaques ; sa saveur est sensiblement la même que celle de l'acétate neutre, mais il est moins soluble dans l'eau que celui-ci : sa dissolution a une réaction alcaline très-marquée : elle bleuit la teinture de tournesol rougie par un acide. L'acide carbonique et les carbonates alcalins y déterminent la formation d'un précipité blanc de carbonate de plomb. Cette propriété est utilisée pour préparer ce sel en grand, d'après le procédé de Thénard, procédé que nous avons décrit dans le troisième volume, page 375 et suivantes. Il est composé de :

Protoxyde de plomb.	86.77
Acide acétique.	13.23
	100.00

USAGES.

Ce sel est d'un usage fréquent en médecine : il est principalement employé sous le nom d'*extrait de saturne* ou d'*extrait de Goulard*. On le conserve en dissolution à 30° Baumé, renfermé dans des flacons fermés à l'émeri. Nous avons vu précédemment, que ce sel est employé pour fabriquer le carbonate de plomb ou céruse, d'après le procédé de Thénard.

ACÉTATES DE MERCURE.

Il existe deux acétates de mercure, un de protoxyde et un de bioxyde.

ACÉTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

Ce sel est peu important; on peut l'obtenir en versant de l'acide acétique concentré, dans une dissolution bouillante d'azotate de protoxyde de mercure. Par le refroidissement, la dissolution laisse déposer des lamelles minces, brillantes, qui sont l'acétate de protoxyde de mercure. On peut également se procurer ce sel par double décomposition, en versant une dissolution d'acétate de potasse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure. L'acétate de mercure étant très-peu soluble, cristallise; après l'avoir séparé de l'eau-mère, on le lave avec un peu d'eau distillée, pour le débarrasser de l'azotate de potasse qui adhère à ses cristaux.

ACÉTATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

On l'obtient en versant dans une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure, de l'acétate de potasse ou de soude, jusqu'à ce que l'un de ces sels soit en léger excès; mais il vaut mieux verser l'azotate dans l'acétate, en ayant la précaution de remuer la liqueur, et surtout n'employer que des dissolutions moyennement concentrées; il se forme un précipité blanc que l'on recueille sur un filtre; après l'avoir légèrement lavé avec de l'eau distillée, on le met à sécher à l'abri du contact de la lumière.

On peut encore se procurer ce sel, en dissolvant l'oxyde rouge de mercure dans l'acide acétique concentré. La dissolution filtrée et évaporée à une température de + 30 à + 40 degrés, laisse déposer l'acétate de bioxyde.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en petites lames d'un blanc nacré; sa saveur est métallique, désagréable; c'est le moins soluble de tous les acétates, puisqu'il faut 600 fois son poids pour le dissoudre; aussi peut-on employer l'azotate de mercure avec avantage comme réactif, pour reconnaître la présence de l'acide acétique contenu dans une liqueur, en quantité plus grande que 1/650. Il est composé de :

Bioxyde de mercure.	69.80
Acide acétique.	16.78
Eau..	13.42
	100.00

USAGES.

L'acétate de bioxyde de mercure est employé en médecine comme antisyphilitique; mais comme c'est un poison violent, on doit l'administrer avec beaucoup de prudence.

ACÉTATE D'ARGENT.

On le forme en mettant de l'oxyde d'argent récemment précipité d'une dissolution en contact avec de l'acide acétique; la solution est incolore et peut fournir, par l'évaporation, des cristaux blancs d'un éclat soyeux, dont la forme est un prisme à quatre pans. On remplace souvent l'oxyde d'argent par le carbonate.

Ce sel est très-léger et peu soluble dans l'eau; aussi peut-on, à cause de sa faible solubilité, le préparer par double décomposition, en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'acétate de potasse ou de soude. Si les dissolutions sont suffisamment concentrées, l'acétate d'argent se précipite sous la forme de petits cristaux blancs aiguillés. Après les avoir recueillis sur un filtre, on les lave avec une petite quantité d'eau distillée froide, et on les fait sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc lorsqu'il est récemment préparé; mais il noircit rapidement par son exposition à l'air. Sa saveur est âcre et métallique; il est soluble dans l'eau, mais plus à chaud qu'à froid. Il se décompose au-dessous de la chaleur rouge, et il reste pour résidu de l'oxyde d'argent. Sa composition est de :

Oxyde d'argent.	70.10
Acide acétique.	29.90
	100.00

USAGES.

Ce sel est employé comme réactif.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES ACÉTATES.

Nous avons déjà décrit les principaux caractères des acétates au commencement de cette section. Ils sont tous décomposés lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique; la base se combine avec l'acide pour former un sulfate, et l'acide acétique est mis en liberté. On reconnaît facilement cet acide à son odeur vive, pénétrante et caractéristique.

SECTION DEUXIÈME.

Acide oxalique.

L'acide oxalique existe libre et combiné dans le suc d'un assez grand nombre de végétaux. Dans les arts, on le prépare artificiellement, par la réaction de l'acide azotique sur le sucre ou sur la fécule; ce sont ces procédés que nous allons décrire.

Premier procédé.

Dans un ballon de verre de la capacité de 10 à 12 litres, pl. 14, fig. 250, on introduit 1 kilog. de sucre blanc; on verse dessus 6 kilog. d'acide azotique, ayant une densité de 1200 ou 30° Baumé. Pour faciliter la réaction, on chauffe modérément le ballon sur un bain de sable; l'acide azotique se décompose: il se dégage du bioxyde d'azote, de l'acide carbonique; lorsque la réaction est terminée, on verse la liqueur dans une terrine de grès où, par le refroidissement, l'acide oxalique se dépose sous forme de cristaux. Ces cristaux sont séparés des eaux-mères dans lesquelles on ajoute 1 kilogramme d'acide azotique à 30° Baumé, et comme la première fois, on facilite la réaction par la chaleur. Après le dégagement du bioxyde, on fait cristalliser de nouveau. On traite ainsi les eaux-mères une troisième et quatrième fois, et à chaque opération, on obtient une nouvelle quantité d'acide. L'acide ainsi obtenu retient un peu d'acide azotique. On le purifie en le redissolvant dans l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle refuse d'en dissoudre; par le refroidissement de la liqueur, l'acide oxalique cristallise; on sépare les cristaux des eaux-mères et on les fait sécher à une douce chaleur.

En opérant ainsi, on obtient, de 1 kilogramme de sucre blanc cristallisé, 7 à 800 grammes d'acide oxalique purifié.

Dans ce procédé, on remplace souvent le sucre raffiné par le sucre brut et même quelquefois par la mélasse. Ces matières étant à un prix moins élevé que le sucre blanc, leur emploi diminue considérablement les frais de production de l'acide oxalique.

Deuxième procédé.

Ce procédé est plus économique et plus manufacturier que le précédent; il consiste à traiter la fécule de pomme de terre ou de marron d'Inde, comme il suit: dans 50 litres

d'eau chauffée à 100 degrés dans une chaudière en plomb, on ajoute, par petites portions, 5 kilogrammes de fécule; à la bouillie ainsi obtenue, on ajoute peu à peu 1 kilogramme d'acide sulfurique à 66 degrés, puis on fait légèrement bouillir le mélange pendant quelques heures, ou mieux jusqu'à ce que toute la fécule soit convertie en matière sucrée, on reconnaît qu'il en est ainsi en versant une petite quantité de la liqueur bouillante dans un verre et y ajoutant quelques gouttes de teinture d'iode. S'il y a encore de la fécule non transformée, la liqueur se colore en rouge pourpre, mais cette coloration n'a pas lieu quand toute la fécule a été convertie en glucose. On neutralise alors l'acide sulfurique avec de la craie en poudre, et on filtre à travers une toile pour séparer le sulfate de chaux; on a alors un sirop que l'on concentre jusqu'à 45° Baumé. C'est ce sirop que l'on emploie au lieu de sucre pour préparer l'acide oxalique. Pour cela, on a un certain nombre de ballons de verre, de la capacité de 10 litres environ, que l'on place sur un bain de sable; on introduit dans chaque ballon 2 kilogrammes de sirop de fécule à 45° Baumé, et l'on verse dessus 8 kilogrammes d'acide azotique à 30° Baumé. Pour faciliter la réaction, on élève la température des ballons à 55 degrés environ et on l'y maintient jusqu'à ce que le dégagement gazeux ait entièrement cessé. Les liqueurs sont alors versées dans des terrines que l'on place dans un lieu frais. Par le refroidissement, l'acide oxalique cristallise. On retire les cristaux des eaux-mères et celles-ci, étant traitées par de nouvelles quantités d'acide azotique, fournissent encore de l'acide oxalique. Lorsqu'elles ne produisent plus de cristaux, on les emploie aux opérations ultérieures.

On a dû remarquer que, dans les procédés ci-dessus, on s'abstient de faire bouillir le sucre ou le sirop avec l'acide azotique; on prévient ainsi la transformation d'une forte partie d'acide oxalique en acide carbonique. C'est principalement à cette circonstance que l'on doit les rendements élevés que nous mentionnons, car, en suivant les procédés indiqués dans les ouvrages de chimie, le produit maximum, en acide oxalique, atteint bien rarement 40 pour 100 du poids du sucre ou de fécule.

Plusieurs chimistes se sont demandé s'il ne serait pas possible de transformer en acide azotique les gaz qui se dégagent en abondance dans la fabrication de l'acide oxalique. Dans les fabriques d'acide sulfurique, ces gaz sont dirigés dans les chambres de plomb, et concourent à l'acidification du soufre et, par conséquent, à la production de l'a-

cide sulfurique; mais, dans la plupart des fabriques de produits chimiques, on laisse perdre ces vapeurs, ce qui a le double inconvénient de rendre l'opération insalubre et d'occasionner une grande dépense en acide azotique. Parmi les divers moyens qui ont été proposés pour transformer ces vapeurs en acide azotique, celui qui a été appliqué par MM. Mac Dowall et Rawson paraît atteindre le mieux le but. A cet effet, ils conduisent dans un premier flacon de Woulf, qui renferme de l'eau, les gaz ou vapeurs qui se dégagent, à l'aide d'un tube qui plonge dans l'eau, en même temps ils y amènent de l'air qui se mélange à ces gaz. Avec ce flacon communique une série d'autres, sur le dernier desquels est disposé un appareil de succion, qui aspire le mélange des gaz d'azote et d'air à travers la série des flacons. Ces gaz étant mis successivement en contact avec l'air et avec l'eau, se convertissent en acide azotique. Par cette disposition aussi simple qu'économique, toutes les vapeurs nitreuses qui se produisent dans la fabrication de l'acide oxalique, sont transformées presque complètement en acide azotique : on peut dès lors employer cet acide pour une nouvelle opération, ce qui procure une économie de plus de 40 pour 100 dans la fabrication de l'acide oxalique.

Pour obtenir l'acide oxalique cristallisé en aiguilles, il suffit de le dissoudre dans l'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle refuse d'en dissoudre. Par le refroidissement, on l'obtient tel qu'on le désire. Cette dissolution doit se faire dans des vases de grès ou dans une bassine d'argent; on aura de gros cristaux si on laisse l'évaporation se faire lentement dans une étuve, ou même en dissolvant l'acide dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, et plaçant la terrine dans une étuve dont la température sera élevée, et où le refroidissement ne se fera que très-lentement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide oxalique cristallise tantôt en petites aiguilles prismatiques, tantôt en prismes à quatre pans terminés par un sommet dièdre. Sa forme primitive dérive d'un rhomboïque oblique; sa saveur, très-acide et acerbe, devient au contraire très-agréable lorsqu'il est suffisamment étendu d'eau. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Il est très-soluble dans l'eau : 8 parties de ce liquide en dissolvent 1 partie à la température ordinaire; mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Chauffé à + 100 degrés, il perd 28 d'eau pour 100 de son poids; si on élève davantage la température, il se décompose en acide carbonique et en oxyde

de carbone. A chaud, il est également décomposé par les acides sulfurique et azotique. Avec le premier, il y a formation d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; avec le second, d'acide carbonique et d'eau. L'acide oxalique pur ne doit pas attirer l'humidité de l'air; il ne doit produire aucun résidu quand on le brûle dans un petit creuset de platine. L'acide oxalique se combine facilement avec les bases et produit des sels parfaitement définis. Sa composition est de :

Carbone.	33.33
Oxygène.	66.67
	100.00

USAGES.

Dans les fabriques de toiles peintes, on se sert de cet acide pour la composition des *rongeants* : il est aussi employé pour l'avivage de certaines couleurs sur laine. Mélangé avec l'acide sulfurique très-étendu d'eau, il est employé dans les stéarineries pour le blanchiment et l'épuration de l'acide stéarique. L'acide oxalique du commerce est quelquefois falsifié avec de la crème de tartre ou des sels étrangers. On reconnaît facilement cette fraude en le brûlant dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine : s'il est pur, il ne doit pas laisser de résidu appréciable.

COMBINAISONS DE L'ACIDE OXALIQUE AVEC LES BASES.

OXALATES.

L'acide oxalique forme un grand nombre de sels : avec la même base, il produit souvent des oxalates neutres, des bioxalates et des quadroxalates. Dans les sels neutres, l'oxygène de la base est à l'oxygène de l'acide dans le rapport de 1 à 3.

PRÉPARATION.

On obtient les oxalates par l'action directe de l'acide oxalique sur les bases. Lorsque l'oxalate est insoluble, on peut le préparer par double décomposition en ajoutant à la dissolution du sel dont on veut avoir l'oxalate, une dissolution d'oxalate de potasse ou de soude.

OXALATES DE POTASSE.

On en connaît trois : l'oxalate neutre, le bioxalate et le quadroxalate qui est le plus important.

OXALATE NEUTRE DE POTASSE.

Pour obtenir ce sel, on sature directement une dissolution d'acide oxalique par la potasse. La liqueur est filtrée, puis évaporée jusqu'en consistance convenable pour obtenir des cristaux par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'oxalate neutre de potasse cristallise en prismes obliques à six pans inégaux : sa saveur est fraîche et amère. A la température de + 10°. centigrades, 100 parties d'eau en dissolvent 45. Chauffé à + 160 degrés, il perd son eau de cristallisation et devient anhydre; il se décompose au-dessous de la chaleur rouge. Il est composé de :

Potasse	51.73
Acide oxalique	38.62
Eau	9.65
	100.00

BIOXALATE DE POTASSE.

On le prépare en saturant incomplètement une dissolution saturée d'acide oxalique par une dissolution de potasse. En évaporant la liqueur, on obtient, par le refroidissement, des cristaux de bioxalate de potasse. On peut encore obtenir ce sel en sursaturant l'oxalate neutre par l'acide oxalique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en petits prismes opaques; sa saveur est amère et acide; il est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante en dissout 1/10 environ de son poids, dont la plus grande partie cristallise par le refroidissement. Ce sel est inaltérable à l'air. Lorsqu'on le chauffe à une chaleur suffisante pour en opérer la décomposition, il laisse pour résidu du carbonate de potasse. Il est composé de :

Potasse	22.23
Acide oxalique	59.38
Eau	18.39
	100.00

QUADROXALATE DE POTASSE OU SEL D'OSEILLE.

C'est le plus important de tous les oxalates.

On le prépare directement, en saturant 18 parties d'acide oxalique par 6 parties de potasse pure, ou son poids correspondant de carbonate de potasse ; la liqueur est ensuite évaporée jusqu'à consistance convenable pour être mise à cristalliser. On peut encore l'obtenir en ajoutant de l'acide azotique à une solution concentrée de bioxalate de potasse ; l'acide se combine avec la moitié de la base pour former un azotate, et le quadroxalate de potasse cristallise par le refroidissement ; on le purifie par une nouvelle cristallisation, après l'avoir dissous dans l'eau.

Ce sel existe tout formé dans certaines plantes. En Angleterre et en Suisse, on l'extrait du *rumex acetosella*. Voici comment on procède : le rumex est pilé et mêlé avec une petite quantité d'eau, puis soumis à la presse, après quelques jours de macération, pour en extraire le suc. On le fait ensuite bouillir, et on le porte dans une cuve, où on le met en contact, pendant plusieurs jours, avec de l'argile. On décante l'infusion et on la met à évaporer dans une chaudière en cuivre. L'opération doit être poussée assez loin pour obtenir des cristaux par le refroidissement ; comme ceux-ci sont toujours colorés, on les purifie par de nouvelles cristallisations.

100 kilogrammes de rumex fournissent 400 grammes de *sel d'oseille* pur.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc, il cristallise en octaèdres obliques dont les sommets sont profondément tronqués. Sa saveur est légèrement acide, il est soluble dans l'eau. Il est composé de :

Potasse.	19.97
Acide oxalique.	59.78
Eau.	20.25
	100.00

USAGES.

Il est employé dans la préparation de quelques couleurs sur laine. Dans l'économie domestique, on en fait un fréquent usage pour enlever les taches d'encre et de rouille. Il agit par son acide libre qui dissout le fer et le rend soluble.

OXALATES DE SOUDE.

Il en existe deux, l'oxalate neutre et le bioxalate.

OXALATE NEUTRE DE SOUDE.

Ce sel se rencontre dans la barille, comme l'a prouvé Gay-Lussac ; on l'obtient en saturant à chaud une dissolution concentrée de carbonate de soude en cristaux par l'acide oxalique. La dissolution abandonne de nombreux cristaux d'oxalate par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel se présente sous la forme de petits cristaux grenus ; il est peu soluble dans l'eau froide ; la dissolution est légèrement alcaline et verdit le sirop de violette. A l'état anhydre, sa composition est :

Soude.	45.30
Acide oxalique.	54.70
	100.00

Il est employé pour les mêmes usages que l'oxalate de potasse.

OXALATE NEUTRE DE BARYTE.

On le prépare par double décomposition, en versant une dissolution d'oxalate neutre de potasse ou de soude, dans une dissolution d'un sel de baryte. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave pour le faire sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ainsi obtenu, ce sel se présente sous forme d'une poudre blanche : il est très-peu soluble dans l'eau pure ; mais une eau chargée d'acide oxalique peut le redissoudre. La dissolution, convenablement évaporée, abandonne des cristaux par le refroidissement.

Le bioxalate s'obtient en versant dans une dissolution saturée de chlorure de baryum, une dissolution également saturée d'acide oxalique. Au bout de quelque temps, le bioxalate se dépose sous forme de cristaux incolores, ayant une réaction acide prononcée.

OXALATE DE STRONTIANE.

S'obtient, comme le précédent, par double décomposition, en versant un oxalate alcalin dans une dissolution d'un sel

de strontiane. Après avoir recueilli le précipité, on le lave et on le fait sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Il se présente sous forme de poudre blanche à peine soluble dans l'eau bouillante, puisqu'il en exige 1920 parties; le sel acide est très-soluble. Il est formé de :

Strontiane.	60.23
Acide oxalique.	39.77
	100.00

OXALATE DE CHAUX.

Il existe dans un grand nombre de plantes, dans la rhubarbe et dans plusieurs lichens. On l'obtient par double décomposition, en versant de l'acide oxalique ou un oxalate soluble dans une dissolution d'un sel de chaux. L'oxalate de chaux étant presque insoluble, se précipite immédiatement; on le lave par décantation et on le fait sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc, pulvérulent, sensiblement insoluble dans l'eau. Sa composition, d'après Thompson, est de :

Chaux.	38
Acide oxalique.	62
	100

USAGES.

Il est employé pour reconnaître la présence de l'acide oxalique et de la chaux.

OXALATE D'ALUMINE.

L'oxalate neutre s'obtient par voie de double décomposition : il est blanc et insoluble. L'oxalate acide se prépare soit en dissolvant l'oxalate neutre dans l'acide oxalique, soit en traitant l'oxyde hydraté par un excès d'acide oxalique; dans ce dernier état, il est déliquescent et incristallisable. Dans les fabriques de toiles peintes, on a souvent occasion de former ce sel sur les étoffes; il nous suffira de citer un exemple : pour opérer la teinture en rouge de garance, on imprègne la totalité du tissu d'un mordant d'alumine, ordinairement l'acétate; puis, après avoir séché convenablement, on applique sur le tissu un mordant formé d'acide oxalique préalablement épaissi, soit, par exemple, une étoile, l'acide

oxalique se combine avec l'alumine et forme un oxalate acide d'alumine soluble dans l'eau. Les parties non touchées par l'acide oxalique restent intactes et prennent alors le colorant dans le bain de teinture, tandis que les parties touchées par lui restent incolores.

OXALATE DE MANGANÈSE.

On l'obtient par double décomposition, en précipitant un sel de manganèse en dissolution dans l'eau, par l'oxalate neutre de potasse. On peut remplacer l'oxalate par l'acide oxalique; mais, dans ce cas, on doit opérer sur des dissolutions concentrées, afin que la précipitation du sel puisse avoir lieu.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc, pulvérulent, peu soluble dans l'eau. Il peut former deux oxalates doubles avec la potasse et l'ammoniaque. Sa composition est de :

Protoxyde de manganèse.	36.44
Acide oxalique.	36.43
Eau.	27.13
	100.00

On peut encore préparer ce sel en traitant du carbonate de manganèse par de l'acide oxalique. Ainsi obtenu, il est en masse cristalline d'une teinte légèrement rosée.

OXALATE NEUTRE DE PROTOXYDE DE FER.

On l'obtient par deux procédés : 1° en dissolvant du fer ou du protoxyde, dans de l'acide oxalique et en évaporant la liqueur pour la faire cristalliser; 2° en décomposant une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, par une dissolution d'oxalate de potasse ou de soude. Les deux sels se décomposent mutuellement; il se forme un sulfate alcalin qui reste en dissolution, et l'oxalate de protoxyde de fer se précipite. On le recueille sur un filtre et on le lave avec une petite quantité d'eau froide, pour le faire sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Il se présente sous forme de petits cristaux jaunes et brillants très-peu solubles dans l'eau ; il est très-soluble lorsqu'il contient un excès d'acide; il cristallise alors en prismes d'une belle couleur émeraude. Le sel neutre est formé de :

Protoxyde de fer.	40
Acide oxalique.	40
Eau..	20
	100

OXALATE DE PEROXYDE DE FER.

L'oxalate de peroxyde de fer s'obtient en faisant dissoudre l'hydrate de peroxyde dans l'acide oxalique. En évaporant la liqueur, elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux d'un jaune verdâtre : ces cristaux sont l'oxalate de peroxyde de fer; ils s'effleurissent à l'air et se transforment, par la chaleur, en oxalate de protoxyde, en perdant la moitié de leur oxygène.

Ces deux sels sont employés dans les manufactures de toiles peintes.

OXALATE DE CHRÔME.

On le prépare directement en faisant dissoudre à chaud de l'oxyde de chrôme hydraté dans de l'acide oxalique, et en évaporant la dissolution; il s'y forme des cristaux bleus ou roses, suivant la concentration de la liqueur. En combinaison avec la potasse, il forme l'oxalate bleu de chrôme et de potasse.

OXALATE NEUTRE DE COBALT.

On l'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans une dissolution d'oxalate neutre de potasse; on peut également l'obtenir en précipitant une dissolution concentrée d'un sel de cobalt, par l'acide oxalique.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'une belle couleur rose; il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans un excès d'acide.

Il existe aussi un oxalate de sesquioxyde; on le prépare en soumettant l'oxalate neutre de cobalt en dissolution dans l'ammoniaque, à une douce évaporation à une température de + 35° C. à + 40° C.

OXALATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

On obtient ce sel en versant de l'acide oxalique dans une dissolution d'acétate de protoxyde d'étain. Si les dissolutions sont suffisamment concentrées, l'oxalate d'étain se dépose en aiguilles brillantes. Ce sel est sensiblement insoluble dans l'eau froide; lorsqu'on le traite par l'eau chaude, il se décompose.

OXALATE DE CUIVRE.

Suivant Bergmann, on peut facilement se procurer ce sel en précipitant une dissolution d'un sel de cuivre par l'acide oxalique. Ce sel est insoluble dans l'eau lorsqu'il est neutre; un excès d'acide le rend soluble; il peut même fournir des cristaux grenus, d'un vert pâle.

OXALATE NEUTRE DE PLOMB.

Il se prépare par double décomposition, en versant un oxalate alcalin dans une dissolution d'azotate ou de chlorure de plomb. Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, l'acide acétique et l'ammoniaque. Il se dissout dans l'acide azotique et dans les dissolutions alcalines bouillantes. D'après Berzelius, il est composé de :

Protoxyde de plomb.	75.64
Acide oxalique.	24.36
	100.00

OXALATE NEUTRE DE BISMUTH.

On le prépare de deux manières : 1° en faisant dissoudre à chaud, l'hydrate d'oxyde de bismuth dans l'acide oxalique; par la concentration de la dissolution, le sel se dépose en petits cristaux incolores, inaltérables à l'air; 2° en décomposant par l'acide oxalique une dissolution bouillante d'azotate neutre de bismuth; l'oxalate cristallise par le refroidissement de la liqueur. Lorsqu'on traite ce sel par l'eau bouillante, il se transforme en sous-oxalate.

OXALATES DE MERCURE.

Il existe deux combinaisons du mercure avec l'acide oxalique : un sel de protoxyde et un sel de peroxyde.

OXALATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

On l'obtient en versant une dissolution d'acide oxalique ou d'un oxalate alcalin dans un sel de protoxyde de mercure.

Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique. Il noircit rapidement à la lumière solaire. Il détonne lorsqu'on le chauffe, propriété qui l'a fait placer dans la classe des fulminates.

OXALATE DE PEROXYDE DE MERCURE.

Ce sel ne peut s'obtenir ni directement, ni par double décomposition. Suivant Pelouze, il se forme quand on fait agir à froid du bioxyde de mercure sur une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque. De même que le précédent, ce sel détonne par la chaleur.

OXALATE D'ARGENT.

On peut préparer ce sel : 1° en précipitant une dissolution d'un sel d'argent par l'acide oxalique ; 2° en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'oxalate neutre de potasse.

Ce sel est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide azotique. Comme la plupart des sels d'argent, il noircit à l'air. Chauffé à + 140° C., il détonne avec violence.

OXALATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

C'est le plus important des oxalates. On l'obtient en saturant exactement une dissolution d'acide oxalique par de l'ammoniaque liquide. En évaporant convenablement la liqueur, on obtient, par le refroidissement, des cristaux d'oxalate neutre d'ammoniaque.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est incolore. Il cristallise ordinairement en prismes allongés tétraédriques ; sa saveur est piquante et rappelle celle du chlorhydrate d'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool anhydre.

USAGES.

On l'emploie dans les laboratoires, comme réactif, pour séparer la chaux de la magnésie. Il forme avec la chaux un oxalate insoluble, tandis qu'avec la magnésie, il ne se produit aucun précipité.

CARACTÈRES DES OXALATES.

Les oxalates solubles ont pour caractères : 1° de donner avec l'eau de chaux et les sels de chaux solubles, un précipité blanc insoluble dans l'ammoniaque ; 2° de produire, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

SECTION TROISIÈME.

Acide oxalhydrique.

Cet acide, que l'on nomme quelquefois *acide oxysaccharique*, se forme lorsqu'on fait réagir l'acide azotique étendu sur la cellulose, l'amidon, la dextrine, la gomme et les sucres.

Il a été d'abord découvert par MM. Vogel et Tromsdorff, et ensuite étudié par M. Guérin-Varry. Pour le préparer, M. Guérin fait réagir sur une partie de gomme arabique 2 parties d'acide azotique étendu de une demi-partie d'eau.

On facilite la réaction par la chaleur, mais l'on doit cesser lorsqu'il apparaît des vapeurs rutilantes. On laisse continuer la réaction, et quand elle cesse, on porte le mélange à l'ébullition, que l'on soutient lentement pendant quelques heures. Après avoir étendu la solution de quatre fois son poids d'eau, on la sature entièrement avec de l'ammoniaque; et après y avoir versé de l'azotate de chaux pour précipiter l'acide oxalique, on sépare l'oxalate de chaux par la filtration; la solution, qui ne contient plus que l'oxalhydrate d'ammoniaque, est précipitée par l'azotate de plomb; celui-ci, étant lavé, est délayé dans de l'eau, et le plomb en est séparé, soit par le gaz hydrogène sulfuré (acide sulfhydrique), soit par l'acide sulfurique. La solution ne contient plus que de l'acide oxalhydrique, qui est plus ou moins coloré. Pour le purifier, il faut de nouveau le saturer par l'ammoniaque, et blanchir le sel ammoniacal par le charbon animal, le décomposer ensuite par l'azotate de plomb, et traiter de nouveau le sel de plomb, soit par l'hydrogène sulfuré, soit par l'acide sulfurique. Afin d'obtenir cet acide le plus sec possible, il faut, après l'avoir évaporé en consistance d'extrait, achever la dessiccation sous le vide de la machine pneumatique.

Suivant M. Regnault, on peut préparer plus économiquement cet acide par le procédé suivant : on chauffe dans une cornue de verre au bain-marie 1 partie de sucre de canne dissous dans beaucoup d'eau avec 2 parties d'acide azotique. Lorsque le dégagement des vapeurs nitreuses s'arrête, on sature la liqueur avec de la craie, on la filtre pour séparer un dépôt d'oxalate de chaux et de craie en excès, puis on verse de l'acétate de plomb, qui donne un précipité blanc d'oxalhydrate de plomb. On met ce précipité en suspension

dans l'eau, et on le décompose par un courant de gaz acide sulfhydrique; du sulfure de plomb se précipite et l'acide oxalhydrique reste seul dans la liqueur. On sépare celle-ci en deux parties égales, on sature exactement l'une d'elles par du carbonate de potasse, puis on y verse l'autre moitié : on forme ainsi le bioxalhydrate de potasse, sel qui cristallise facilement et que l'on purifie par plusieurs cristallisations successives. Au moyen de ce sel de potasse, il est facile de préparer l'acide oxalhydrique, en le précipitant de nouveau par l'acétate de plomb et décomposant le sel de plomb par le gaz acide sulfhydrique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Cet acide est incristallisable; sa saveur se rapproche de celle de l'acide oxalique; il est très-soluble dans l'eau. Exposé à l'action de la chaleur, il se décompose facilement. L'acide sulfurique le transforme en acide formique. L'acide azotique le convertit en acide oxalique.

Avec la chaux, la baryte et la strontiane, il forme des précipités presque insolubles, mais qui le deviennent dans un excès d'acide. Avec un sel de plomb, on obtient un précipité insoluble à froid, légèrement soluble à chaud.

Suivant M. Guérin, l'acide oxalhydrique est formé de :

Carbone	32.42
Oxygène	63.62
Hydrogène	3.96
	100.00

En traitant cet acide par l'acide azotique concentré, il se transforme en acide oxalique et carbonique.

COTON-POUDRE.

Ce composé, que l'on nomme aussi *coton azotique, pyroxyle,* a occupé pendant longtemps l'attention du monde industriel et savant. Il fut découvert en 1846 par M. Schœnbein, chimiste de Bade, qui tint d'abord son procédé secret, se bornant à annoncer que ce nouveau produit qu'il avait l'intention d'exploiter industriellement, possédait une puissance balistique de beaucoup supérieure à celle de la poudre de guerre.

L'annonce d'un fait si nouveau et si remarquable par les résultats qu'il faisait pressentir, fut accueillie avec une faveur dont l'histoire de la science offre peu d'exemples. En l'absence de documents précis sur le mode de préparation de

ce produit, nos savants, notamment M. Dumas, rappelèrent qu'en 1833, M. Braconnot avait obtenu la *xyloïdine*, substance éminemment explosible, en faisant réagir à froid l'acide azotique sur l'amidon. Cinq ans après, M. Pelouze s'occupant de recherches dans la même direction, reconnut qu'en substituant à l'amidon l'imprégnation pure et simple du coton, du papier, etc., par l'acide azotique concentré, on produisait également un composé explosible, mais plus stable que le premier, et auquel il donna le nom de *pyroxyle*.

La connaissance de ces faits a suffi pour reproduire par les moyens chimiques le coton-poudre de M. Schœnbein, car ce produit n'est en réalité que la *pyroxyle* de M. Pelouze.

PRÉPARATION DU COTON-POUDRE.

Divers procédés sont en usage pour préparer ce produit; nous ne reproduirons que les principaux.

Premier procédé.

Ce procédé, dont l'initiative appartient à M. Pelouze, est aujourd'hui peu usité; il consiste à immerger du coton très-propre et parfaitement sec dans de l'acide azotique monohydraté, c'est-à-dire marquant de 48 à 50 degrés à l'aréomètre de Baumé. Pour le succès de l'opération, il faut que le volume du liquide soit suffisant pour recouvrir entièrement le coton, car les parties qui seraient soustraites à l'action directe de l'acide n'éprouveraient qu'une transformation incomplète. Après avoir laissé le tout en repos pendant 12 à 15 minutes à la température ordinaire, on retire le coton avec une spatule de verre et on le lave immédiatement à l'eau froide; on réitère les lavages toujours à l'eau froide jusqu'à ce que les dernières eaux n'aient plus de réaction acide; ce qu'on reconnaît quand elles ne rougissent plus la teinture de tournesol. Ce résultat obtenu, on fait égoutter le produit sur une toile bien tendue, puis on en opère la dessiccation à une douce chaleur.

Le coton ainsi préparé conserve l'apparence textile du coton ordinaire; mais il détonne avec violence à l'approche d'un corps en ignition.

Deuxième procédé.

La préparation du coton-poudre, par le procédé que nous venons de décrire, exige l'emploi d'un acide azotique monohydraté, c'est-à-dire au plus haut point de concentration. Depuis, M. le docteur Knopp a reconnu que cet acide pouvait

être mélangé avec avantage avec l'acide sulfurique concentré. Cette modification est une amélioration importante du procédé de M. Pelouze, car le mélange des deux acides, avantageux sous le rapport de l'économie, attaque bien moins le coton que l'acide azotique employé seul; il donne en outre une plus grande quantité de produits; aussi ce procédé est-il aujourd'hui généralement employé par les chimistes qui s'occupent de la fabrication du coton-poudre.

Les proportions les plus convenables pour préparer ce mélange sont de 1 équivalent 787,5 d'acide azotique monohydraté et de 1 équivalent 612,5 d'acide sulfurique à 66° Baumé : ces proportions correspondent à peu près à 5 kil.600 du premier acide, pour 4 kilog.400 du second.

Après avoir opéré le mélange des acides dans les rapports ci-dessus indiqués, on y plonge le coton, en ayant la précaution qu'il n'en reste aucune partie en dehors du mélange. Au bout de 20 à 25 minutes d'immersion, la transformation est opérée; on retire alors le produit et on le lave à différentes reprises à l'eau froide jusqu'à ce que tout l'acide soit éliminé. Lorsqu'on opère sur des quantités un peu considérables, il est convenable de donner les derniers lavages avec une dissolution aqueuse de carbonate de soude à 1° Baumé; on termine ensuite par un lavage à l'eau froide. En procédant de cette manière, on a la certitude d'éliminer jusqu'aux dernières traces d'acide qui se trouvent dans le produit. Celui-ci est alors mis à égoutter sur des toiles, puis soumis à la dessiccation. 100 parties de coton produisent, terme moyen, 170 parties de pyroxyle ou coton-poudre.

La préparation du papier-poudre est absolument semblable; seulement, pour éviter que les feuilles ne forment une masse cohérente dans l'acide, on a soin de les immerger une à une; on les retire ensuite avec précaution et on les lave à grande eau. On ne doit employer que des papiers fabriqués avec des matières textiles pures, car ceux qui renferment des matières étrangères, se désaggrègent rapidement et se réduisent en pâte. On obvie à cet inconvénient en faisant un essai préalable sur une petite quantité du papier sur lequel on se propose d'opérer.

Le mélange acide provenant du coton ou du papier-poudre peut servir à des opérations ultérieures. La seule condition utile pour atteindre ce but, est d'y ajouter, à chaque nouvelle opération, un peu d'acide sulfurique concentré pour absorber l'eau abandonnée par le coton.

Troisième procédé.

Ce procédé a été proposé par M. Gaudin ; ce chimiste ayant remarqué que la préparation du coton-poudre par les procédés ordinaires ne réussit pas toujours, a indiqué le mode suivant, comme permettant de réussir à *coup sûr:*

On pulvérise du salpêtre raffiné du commerce bien sec, et après l'avoir mis dans un vase de verre ou de porcelaine, on y ajoute une fois et demie de son poids d'acide sulfurique à 66° Baumé, en remuant le mélange avec une spatule de verre, de manière à former une bouillie claire; on plonge le coton dans ce mélange en le tassant bien, presque aussitôt il y aura prise en masse ; on laisse réagir pendant 15 ou 20 minutes, et au bout de ce temps, on place le vase dans l'eau pour dissoudre le sel adhérent ; enfin, on lave le produit à grande eau et on le sèche comme d'habitude.

M. P.-H.-G. Bérard a modifié ce procédé comme il suit :

Le coton dont il se sert est la tontisse de molleton. Il mélange ensemble 250 grammes de cette tontisse avec 1 kilogramme d'azotate de potasse en poudre et très-sec, et il manipule comme il suit :

Il prend deux ballons de verre d'une capacité de 10 à 11 litres, et il verse dans l'un d'eux 2 kil.500 d'acide sulfurique à 66° Baumé, et l'azotate de potasse en poudre, il le ferme avec un bouchon, et il l'agite pendant environ une demi-minute ; alors il décante dans l'autre ballon qui renferme la tontisse et qu'il ferme aussitôt. Le mélange forme une pâte épaisse, qu'on agite à plusieurs reprises, dans un intervalle de six à dix minutes, temps nécessaire pour compléter l'opération suivant le degré de la température.

Le lavage du produit s'opère avec de l'eau filtrée jusqu'à ce que le papier de tournesol ne soit plus affecté quand on le plonge dans le liquide. Dans cet état, le coton est d'abord essoré, puis desséché dans une étuve chauffée à la vapeur.

L'emploi de la tontisse de molleton, dit M. Bérard, réalise le tiers au moins de l'acide sulfurique et de l'azotate de potasse, que l'on consomme lorsqu'on se sert du coton cardé. Le coton-poudre ainsi préparé, est très-soluble dans l'éther ou dans les mélanges d'éther et d'alcool, et convient spécialement pour préparer le collodion.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le coton-poudre ou *pyroxyle* se distingue par les propriétés suivantes : à l'état de pureté, il est insoluble dans

l'eau; dans l'alcool et dans l'acide acétique, il est très-peu soluble dans l'éther pur, mais il se dissout en quantité notable dans le même liquide contenant 5 à 6 centièmes d'alcool. L'éther acétique en dissout aussi une petite quantité.

USAGES.

Les applications du coton-poudre ne sont pas nombreuses : dans le principe, on avait pensé que cette substance pourrait remplacer la poudre ordinaire avec un immense avantage ; ces prévisions ne se sont pas réalisées ; de nombreuses expériences ont mis hors de contestation l'énergie remarquable de ce nouvel agent balistique, mais son application aux armes à feu présente des inconvénients tellement graves, que jusqu'à présent les gouvernements ont cru prudent d'en interdire l'emploi.

Cependant, des expériences de MM. Combes et Flandin, il résulte que le coton-poudre peut recevoir une application utile aux exploitations des mines et des carrières.

COLLODION.

Le collodion est devenu, depuis ses récentes applications à la médecine et à la photographie, un produit industriel important. On peut le préparer en dissolvant dans 100 grammes d'éther ordinaire, 1 gramme de coton-poudre obtenu par le procédé Gaudin; mais d'après les expériences de M. Payen, le mode de préparation le plus sûr et le plus économique de ce produit est le suivant :

On mêle intimement dans une capsule de porcelaine, 100 grammes d'azotate de potasse sec et pulvérisé, avec 300 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé. On immerge immédiatement dans ce mélange 15 grammes de coton, que l'on triture avec une spatule de verre; au bout d'une heure ou deux de réaction, on lave le produit à grande eau, puis on le dessèche à une douce chaleur.

Le coton-poudre ainsi obtenu peut-être immédiatement employé à préparer le collodion. A cet effet, on traite le produit, parfaitement sec, par de l'éther contenant de 6 à 8 centièmes d'alcool, et on laisse réagir pendant plusieurs jours. On obtient un liquide sirupeux, qui n'est autre chose qu'une dissolution de collodion : cette dissolution appliquée en couches minces sur la peau, forme, après l'évaporation de l'éther, une pellicule mince, très-adhésive, imperméable, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Ces propriétés ont permis d'employer ce produit pour couvrir les plaies vives, qu'il garantit complètement de l'action de l'air. Pour cet usage

il remplace avec avantage les taffetas adhésifs d'Angleterre et est fréquemment employé dans les hôpitaux.

Pour que ce produit conserve toutes ses propriétés, on doit le renfermer dans des flacons bouchés à l'émeri.

PRÉPARATION DU COLLODION POUR LA PHOTOGRAPHIE.

Il est aujourd'hui bien reconnu que l'application du collodion à la photographie a puissamment contribué au perfectionnement de cet art. L'emploi de ce précieux agent a permis d'obtenir des épreuves d'une beauté de dessin, d'une netteté et d'une fidélité de détails qu'on n'avait pas encore atteintes. Parmi les divers procédés préconisés pour la préparation de ce produit, nous reproduirons les suivants, qui se recommandent par le nom des hommes distingués qui les ont fait connaître.

PROCÉDÉ DE M. BINGHAM.

Le collodion photographique se prépare, dit M. Bingham, en faisant dissoudre du coton-poudre dans l'éther ; il est nécessaire que le coton-poudre et l'éther employés pour cette préparation soient parfaitement purs, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent pas la moindre partie d'acide sulfurique ou azotique.

Le collodion est plus ou moins liquide, suivant les proportions de coton-poudre et d'éther que l'on emploie. Il faut que sa liquidité soit telle, qu'en le versant sur une plaque de verre, il coule et s'étende facilement sur toute la surface. S'il est trop épais, on y ajoute de l'éther pur, jusqu'à ce que l'on ait atteint le degré de liquidité convenable pour bien opérer : quelques essais suffiront pour y arriver. Si le collodion était trop épais, il serait difficile d'obtenir une surface uniforme ; si, au contraire, il était trop liquide, sa sensibilité serait très-faible.

On verse le collodion dans un flacon de 2 décilitres, contenant 3gram.32 d'iodure d'ammonium, et 32 centigrammes de fluorure de potassium, avec 4 ou 5 gouttes d'eau distillée. L'iodure d'ammonium ne doit pas se trouver entièrement dissous dans l'eau, c'est-à-dire que la proportion d'eau ne doit pas être suffisante pour faire une dissolution parfaite. Il suffit que le sel soit presque dissous ; la solution se complète par l'addition du collodion.

Il est important de faire attention à ces détails, et voici pourquoi : si l'on avait mis trop d'eau dans le mélange, la couche de collodion ne tiendrait pas bien à la plaque, et serait

sujette de se détacher dans le bain d'azotate d'argent : agitez le flacon une ou deux fois et laissez reposer jusqu'à ce que le liquide devienne clair et limpide : sa couleur sera d'un jaune pâle ; mais, si par hasard il se trouvait que l'éther ou le collodion eût conservé quelques traces d'acide, alors il y aurait décomposition de l'iodure d'ammonium, et l'iode, en se dégageant, donnerait à ce liquide une couleur rouge foncée.

Cette méthode est la plus expéditive, mais aussi elle présente un peu plus de difficultés que celle avec le collodion ioduré, que je vais expliquer :

Dans un flacon de 2 décilitres, introduisez 3/4 de gramme d'iodure de potassium et 1/4 de gramme d'iodure d'argent. Ajoutez quelques gouttes d'eau, mais pas plus qu'il n'en faut pour dissoudre l'iodure de potassium ; après, remplissez le flacon de collodion amené au degré convenable de liquidité ; agitez une fois ou deux, et laissez reposer le mélange pendant deux ou trois jours jusqu'à ce qu'il devienne parfaitement transparent : il devrait être presque blanc ; d'ordinaire, il est un peu jaunâtre.

PRÉPARATION DE LA PLAQUE POUR RECEVOIR L'IMAGE.

Fixez la plaque de verre sur un morceau de gutta-percha ; cette matière se colle facilement au verre lorsqu'elle est chauffée ; versez quelques gouttes d'ammoniaque mélangée avec du tripoli, frottez le verre avec du coton en décrivant de petits cercles comme pour la plaque du daguerréotype ; ensuite, enlevez avec un autre tampon de coton le tripoli resté sur le verre ; versez un second mélange de tripoli et d'alcool, et frottez comme avec le premier mélange ; il reste peut-être encore quelques particules de tripoli et des fibres de coton. Afin de les enlever, versez un peu d'alcool pur, faites un tampon bien serré, de manière que les fibres du coton ne ressortent pas et frottez la plaque avec le plus grand soin : enfin, frottez une dernière fois avec un tampon sec. On reconnaît qu'elle est très-apte à être employée quand, en respirant dessus, l'humidité se concentre uniformément sur toute la surface. Tenant toujours la plaque par son manche de gutta-percha, versez doucement dessus le collodion, et inclinez-la de côté et d'autre, afin que le liquide s'étende bien jusque dans les angles : alors reversez dans le flacon, par un de ses angles, l'excédant du liquide : la plaque paraîtra alors couverte de rainures très-fines, toutes perpendiculaires dans la direction de l'écoulement : en l'inclinant dans un autre sens, les rainures se confondent et la couche devient mince et uniforme. Alors, avant que le collodion ait

eu le temps de se sécher, on introduit la plaque dans un bain d'azotate d'argent, la surface préparée en dessous.

Ce bain doit contenir 8 grammes d'azotate d'argent par 100 grammes d'eau distillée. La surface de la plaque ne sera pas mouillée tout de suite. Il faut un certain espace de temps pour que l'éther se mélange avec l'eau ; on laisse donc séjourner la plaque dans le bain au moins une demi-minute sans en laisser toucher le fond de la cuvette, et la supportant à l'aide d'un crochet en argent ou en platine.

Dès que l'on s'aperçoit que la plaque se recouvre d'une couche blanchâtre uniforme et que l'eau coule sur toute la surface, on l'enlève et on la place tout de suite dans le châssis de la chambre noire : il ne faudrait pas être plus de 10 minutes ou un quart-d'heure à l'employer : le plus tôt est le mieux.

DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGE.

Placez le verre sur un support et versez rapidement sur la surface une dissolution composée de 2 parties d'acide pyrogallique, 60 parties d'acide acétique glacial et 500 parties d'eau : si l'exposition à la chambre noire n'avait pas été suffisante, on pourrait ajouter quelques gouttes d'azotate d'argent, mais d'ordinaire, cela n'est pas nécessaire.

Dès que l'image est bien développée, ce qui prend environ 2 minutes, on lave avec un courant d'eau, puis on fixe en versant sur l'image une dissolution d'hyposulfite de soude saturé. La couche d'iodure d'argent disparait et l'on aperçoit l'image, qui quelquefois est positive, ensuite on lave à grande eau pour enlever l'hyposulfite de soude : alors on fait sécher la plaque soit à la lampe, soit spontanément à l'air : avant la dessiccation, la couche est très-tendre ; après, elle durcit et se colle au verre comme l'albumine.

Au moyen de ce procédé, il serait aisé, si on le voulait, d'obtenir tout d'abord une image positive d'une grande beauté, possédant beaucoup plus de force et de pureté que celle du daguerréotype, et n'ayant pas, comme ces dernières, l'inconvénient d'un miroitage qui ne permet de les bien voir que dans une position déterminée. Pour obtenir ce résultat, l'exposition à la chambre obscure doit être beaucoup plus brève que pour une épreuve négative ; mais aussi il faut laisser cette image, dont on veut faire une positive, séjourner dans un mélange d'acide pyrogallique avec une ou deux gouttes d'azotate d'argent.

Alors les parties lumineuses se forment de couches blanches ayant le même caractère que les couches cristallines formées par le mercure dans le procédé Daguerre.

Je dois ajouter, en terminant, que le temps nécessaire pour obtenir une bonne négative à l'ombre avec un objectif allemand ordinaire, est de 3 ou 4 secondes, c'est-à-dire plus de la moitié moins de temps que celui nécessaire pour obtenir la même résultat avec le daguerréotype.

DEUXIÈME MODE DE PRÉPARATION DU COLLODION POUR LA PHOTOGRAPHIE (PROCÉDÉ SCHOER).

Suivant M. Schœr, on obtient un collodion extrêmement sensible en opérant comme il suit : on fait dissoudre 1 gr.25 de coton-poudre préparé comme il est dit page 61, dans un mélange de 100 grammes d'éther à 62 degrés, et 10 gram. d'alcool à 90 degrés. On facilite la dissolution en agitant de temps à autre et on laisse reposer dans un flacon bouché à l'émeri. Quand la liqueur s'est bien éclaircie, on la décante et l'on y ajoute une solution composée de 0gr.5 d'iodure de potassium, 0gr.5 d'iodhydrate d'ammoniaque, 0gr.25 de bromhydrate d'ammoniaque mélangée avec 15 grammes d'alcool à 94° centigrades. On laisse déposer plusieurs jours, puis on décante la liqueur claire que l'on conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

Pour la préparation des plaques et le développement de l'image, on procède comme il est indiqué dans le premier procédé.

NOUVEAU COLLODION PHOTOGRAPHIQUE.

Ce nouveau collodion, dont M. Spiquel, chimiste, nous communique la formule, peut tout aussi bien être employé pour les épreuves positives que pour celles négatives, et, comme avec n'importe quel collodion, le temps d'exposition à la lumière est plus ou moins long : par une lumière bien intense, on peut parfaitement faire des épreuves instantanées fort belles.

Ce collodion adhère très-fortement à la glace ; M. Spiquel en ayant sensibilisé une et l'ayant laissé sécher, a pu, par un frottement continu d'au moins cinq minutes, rendre la couche d'argent d'un blanc magnifique, sans que la couche de collodion ait bougé ni ne soit éraillée en aucune manière.

Voici cette formule :

Ether sulfurique, 62°.	160 gram.
Alcool, 40°.	40
Coton azotique.	3

Dissoudre le coton dans les quantités d'éther et d'alcool, et laisser un peu reposer, puis ajouter 4 gouttes d'ammoniaque

liquide, sensibiliser ensuite avec 16 décigrammes d'iodure d'ammoniaque cristallisé, faire ce collodion le jour pour s'en servir le lendemain. (*Extrait de la Science pour tous.*)

PRÉPARATION DU COLLODION CONCENTRÉ PROPRE A LA FABRICATION DES FLEURS ARTIFICIELLES, ET A PLUSIEURS NOUVELLES APPLICATIONS INDUSTRIELLES, PAR M. P. H. G. BÉRARD.

Ce collodion, dont M. Bérard a décrit le mode de préparation dans le tome XIX du *Technologiste*, est, suivant l'auteur, propre à fabriquer des fleurs artificielles, et à rendre imperméables les étoffes de coton, laine, soie. Comme ces nouvelles applications ont de l'intérêt pour les arts industriels, nous reproduirons textuellement le procédé de l'inventeur.

« Les divers collodions dont on fait usage tant en chirurgie qu'en photographie ou pour d'autres objets encore, sont tous préparés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à froid et par immersion plus ou moins prolongée dans des vases fermés. Ces collodions, à l'état liquide, contiennent de 75 à 90 pour 100 et plus d'éther ou d'éther et d'alcool, et de 2,5 à 5 pour 100 de coton azotique (coton-poudre ou pyroxyle). Toutes les fois qu'il y a solidification du collodion, le liquide dissolvant est perdu par évaporation spontanée, puisque la solution est étendue sur des surfaces polies sur lesquelles on la verse, ou appliquée au pinceau sur ces surfaces; et comme le collodion employé en photographie est généralement composé de 75 parties d'éther à 60 degrés, 25 parties d'alcool à 0°95 et 2 à 2,5 parties de coton azotique, on voit que, pour obtenir au plus 2,5 parties de substance solide ou collodion sec, on perd 100 parties d'éther et d'alcool. Cette perte augmente considérablement le prix de revient du collodion à raison de celui élevé de l'éther.

» Je me suis proposé de produire du collodion à un prix moins élevé et qui puisse permettre d'en faire l'application à divers objets industriels, en lui communiquant en même temps des propriétés qu'il ne possède pas quand il est préparé par les anciennes méthodes. Le collodion préparé par ce procédé est d'ailleurs préférable, en ce qu'il est plus facile à manier et qu'il fournit des résultats plus réguliers : par exemple, on peut en faire des feuilles plus minces que les papiers les plus fins ou plus épaisses que les plus gros cuirs. J'appelle ce nouveau produit collodion concentré et je le prépare avec économie, soit en dissolvant le coton-poudre (obtenu par le procédé du mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique, pages 60 et 61), soit en concentrant la solution, cas dans lesquels on peut recueillir au moins 60 pour 100

de l'éther. Le mode d'opérer consiste à dissoudre le coton azotique avec l'assistance de la chaleur, dans un appareil distillatoire ordinaire en métal, chauffé au bain-marie, avec serpentin rafraichi avec de l'eau froide (1).

» Quand on emploie de 3 à 15 parties de coton pour 100 d'éther, on distille dans l'opération de 60 à 80 pour 100 du dissolvant, qu'on vaporise, puis qu'on condense dans le serpentin. La quantité d'éther recueillie dans une éprouvette sert de guide dans cette opération et les suivantes.

» Par ce procédé, la solution du coton azotique est presque instantanée, tandis que par le procédé ordinaire, le coton doit rester plusieurs jours dans l'éther froid avant que la solution soit effectuée, et encore reste-t-il souvent un dépôt considérable dans la liqueur à l'état insoluble. On continue à distiller jusqu'à ce que le collodion soit concentré au degré où l'on se propose de l'appliquer. Il est facile de s'assurer de la marche et de la fin de la concentration en mesurant la quantité d'éther distillé et condensé, sur l'échelle de l'éprouvette. De cette manière, on peut obtenir un collodion contenant 60 sur 100 parties et même plus de coton azotique, tandis que le collodion employé jusqu'à présent n'en renferme pas plus de 6 à 7 parties.

» Pour préparer le collodion coloré, on ajoute au vaisseau distillatoire contenant la liqueur décantée (après la première opération), la quantité de matière colorante, minérale et végétale, broyée avec une substance huileuse, principalement l'huile de ricin ou une essence volatile, et l'on poursuit la distillation aussi loin qu'il est nécessaire, ainsi qu'on l'a dit plus haut. On conçoit facilement que ce nouveau collodion, étant plus épais, conserve plus aisément en suspension que celui ordinaire, les substances minérales ajoutées.

» L'éther recueilli pendant la première et seconde opération peut être appliqué à divers objets; on peut s'en servir pour dissoudre de nouveau le collodion azotique et au besoin y ajouter un peu d'alcool pour l'étendre, si c'est nécessaire. »

Le collodion concentré, avec ou sans couleur, est susceptible de recevoir de nombreuses applications. On l'emploie pour la photographie, pour couvrir les tissus et les papiers qu'on veut rendre imperméables et pour la préparation d'un vernis qui remplace, avec avantage, dans certaines circonstances, les vernis à l'alcool et à l'huile de *lin*.

(1) On peut employer pour cette opération, un appareil semblable à celui qui se trouve représenté pl. 14, fig. 244.

SECTION QUATRIÈME.

Acide malique.

L'acide malique existe dans le suc d'un grand nombre de fruits acides, notamment dans les pommes et les baies du sorbier.

Premier procédé.

Pour extraire l'acide malique des fruits du sorbier, il faut les prendre un peu avant leur maturité, et après les avoir broyés dans un mortier, on en exprime le jus, que l'on passe à travers une toile : on laisse ensuite fermenter ce jus pendant quelques jours ; lorsque la fermentation a eu lieu, on le fait bouillir dans une bassine, en le saturant par le carbonate de chaux : on filtre de nouveau, et l'on fait ensuite évaporer jusqu'à consistance de sirop. Vers la fin de l'évaporation, il se forme une grande quantité d'écume, qu'on enlève avec soin ; la liqueur évaporée laisse déposer un sel grenu qui est formé de malate de chaux, et qui adhère fortement à la bassine, si l'on a négligé de le remuer dans le vase. Après avoir laissé refroidir la matière, on recueille les cristaux sur un filtre pour les laver à l'eau froide. Le sel a une teinte fauve à laquelle on reconnaît qu'il n'est pas assez pur On fait bouillir pendant un quart-d'heure avec son poids de carbonate de soude cristallisé et une petite quantité d'eau ; il en résulte un autre sel sali par une matière colorante rouge qu'on lui enlève facilement au moyen d'un lait de chaux qui s'empare de la matière colorante, sans décomposer le malate alcalin. La liqueur étant filtrée, on fait passer un courant d'acide carbonique, qui précipite la chaux, on filtre pour décomposer le malate de soude par l'acétate de plomb ; il se forme du malate de plomb, qui est insoluble, et de l'acétate de soude soluble ; le premier est séparé par la filtration, et après l'avoir lavé, on le traite dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique faible : on favorise l'action de l'acide à l'aide de la chaleur. Le malate de plomb est décomposé ; il se forme de l'acide malique qui reste en dissolution dans la liqueur ; le sulfate de plomb insoluble est sous forme de poudre blanche. Après avoir séparé ces deux corps par la filtration, on fait évaporer la liqueur en consistance convenable pour obtenir des cristaux.

Ce procédé est un peu compliqué ; aussi quelques chimistes ont trouvé avantageux de le modifier comme il suit : le suc

étant exprimé, on le verse dans une bassine où on le clarifie en le faisant bouillir pendant 10 minutes avec du blanc d'œuf. On retire alors la bassine du feu et on filtre la liqueur à travers une toile serrée; on verse ensuite dans cette liqueur une dissolution d'acétate de plomb qui donne un précipité blanc de malate de plomb. Ce sel n'est pas entièrement pur; on le purifie en le faisant bouillir avec de l'eau; après avoir filtré la solution bouillante, on la verse dans une terrine où, par le refroidissement, le malate de plomb cristallise, sous forme de petites lamelles blanches. On décompose ensuite ce sel par l'acide sulfurique étendu, en opérant comme nous l'avons indiqué dans le premier procédé.

On peut également décomposer le malate de plomb par l'acide sulfhydrique.

Deuxième procédé.

Lorsqu'on veut extraire l'acide malique de la joubarbe, il faut, après en avoir saturé le suc par un excès de chaux, le filtrer et le réduire au quart de son volume par l'évaporation; il se dépose un sel blanchâtre qui contient beaucoup de malate de chaux. Après l'avoir séparé des eaux-mères, on le traite plusieurs fois par l'alcool à 40° centigrades; on le sépare ainsi en grande partie de la matière colorante; on le dissout ensuite dans l'eau, et après avoir filtré la liqueur, on la décompose par une dissolution d'azotate de plomb; il se forme de l'azotate de chaux soluble, et du malate de plomb. Ce dernier sel, après avoir été convenablement lavé, est traité par l'acide sulfurique faible, pour en obtenir l'acide malique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide malique cristallise en mamelons. Il est blanc, sans odeur; sa saveur est acide, et elle a beaucoup d'analogie avec celle des acides citrique et tartarique; sa pesanteur spécifique n'a pas encore été déterminée, on sait seulement qu'elle est plus grande que celle de l'eau. Lorsqu'on chauffe l'acide malique cristallisé à une température de + 180 degrés environ, il se transforme en deux nouveaux acides : l'acide *maléique* et l'acide *paramaléique*. Ces acides étant sans usages dans les arts, nous nous dispenserons d'indiquer les procédés aux moyens desquels on peut les obtenir. D'après M. Liébig, l'acide malique est composé de :

Carbone.	28.3
Oxygène.	54.9
Hydrogène.	16.8
	100.0

COMBINAISONS DE L'ACIDE MALIQUE AVEC LES BASES.

MALATES.

Presque tous les malates se préparent directement en combinant l'oxyde avec l'acide. Suivant M. Liébig, dans les malates neutres, l'oxygène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 4. Dans les bimalates, la quantité de l'acide est double de celle contenue dans les sels neutres.

Les malates neutres de potasse, de soude et d'ammoniaque sont très-solubles et cristallisent difficilement. Si, au contraire, on rend leur solution acide, ils peuvent alors cristalliser. Dans ce cas, on obtient des bimalates; car ainsi que nous l'avons dit, l'acide malique forme presque toujours deux sels avec la même base.

MALATE DE POTASSE.

Il s'obtient en saturant l'acide malique par la potasse. Ce sel est déliquescent et très-soluble; il ne cristallise pas; le bimalate cristallise facilement.

MALATE DE SOUDE.

Il se prépare comme celui de potasse : comme ce dernier, il est déliquescent et incristallisable à l'état neutre.

MALATE DE BARYTE.

Ce sel s'obtient en saturant l'acide malique par la baryte. Il est blanc, inaltérable à l'air et insoluble dans l'eau. Le bimalate est sensiblement soluble dans ce liquide, surtout à chaud. Les malates de lithine, de strontiane et de chaux s'obtiennent par la saturation directe de l'acide par les bases. Les deux derniers peuvent être obtenus par double décomposition.

MALATE DE MAGNÉSIE.

Ce sel se prépare en dissolvant la magnésie ou son carbonate par l'acide malique; il peut cristalliser par l'évaporation de la liqueur.

PROTOMALATE DE FER.

De même que plusieurs sels ferrugineux à acides végétaux, le malate de fer est employé en médecine comme astringent. Pour cette destination, on le prépare en mêlant exactement

une partie de limaille de fer pulvérisée, avec 4 parties de suc de pomme acide. On introduit le mélange dans un matras que l'on tient exposé pendant trois jours à une température de + 37 degrés : on fait ensuite évaporer la liqueur jusqu'à réduction de moitié ; on la passe pour la séparer de l'excès de fer, et on l'évapore jusqu'à consistance d'extrait Dans cet état, on la renferme dans des vases de verre bouchés à l'émeri.

MALATE DE MANGANÈSE.

Le malate neutre est très-soluble, déliquescent et incristallisable. Le bimalate, qui est beaucoup moins soluble, peut fournir des cristaux d'une teinte rosée.

MALATE DE ZINC.

L'acide malique dissout facilement le zinc. La dissolution donne, par l'évaporation, des cristaux de malate de zinc. On peut avoir ce sel très-blanc et très-pur en lui faisant subir une nouvelle cristallisation.

MALATE DE CUIVRE.

Le sel neutre est déliquescent et incristallisable. Le sel acide est moins soluble et cristallise facilement.

MALATE DE PLOMB.

On le prépare facilement par double décomposition, ou en versant dans une solution d'acétate de plomb, de l'acide malique. Le sel se rassemble au fond du vase et prend la forme de petites aiguilles brillantes et nacrées. Il est peu soluble dans l'eau froide, et le devient sensiblement dans l'eau bouillante.

MALATE DE MERCURE.

Pour obtenir ce sel, on verse une dissolution de malate de potasse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure ; on sépare le liquide surnageant du précipité et on lave celui-ci avec un peu d'eau pour le faire sécher.

Le protomalate de mercure, ainsi obtenu, se présente sous la forme d'une poudre blanche presque insoluble dans l'eau. Le bimalate est plus soluble ; l'eau le décompose en sel très-acide qui reste en dissolution et en sel basique insoluble qui se précipite.

SECTION CINQUIÈME.

Acide citrique.

PRÉPARATION.

On retire cet acide des citrons, où il existe tout formé. Après en avoir extrait le suc, on l'abandonne pendant dix à douze jours à lui-même, en l'exposant à une température de 25 à 30 degrés. Cette opération a pour but de détruire en grande partie le mucilage qui, par sa présence, s'oppose à la cristallisation. On filtre ensuite ce suc, que l'on met dans une cuve en bois pour le saturer par de la craie réduite en poudre et délayée dans l'eau. On doit l'ajouter par portion pour prévenir l'effervescence qui se manifeste, ce qui peut entraîner la perte d'une plus ou moins grande quantité de liqueur. 1000 kilog. de suc de citron exigent pour la saturation, 62 kil.500 de craie. La saturation une fois terminée, on laisse reposer la liqueur pendant plusieurs jours, puis on la décante à l'aide d'un siphon (1). Le dépôt, qui est du citrate de chaux, est lavé à plusieurs eaux pour le débarrasser de toutes les matières solubles. Ce sel, ainsi lavé, est mis sur des toiles à égoutter; on le décompose par l'acide sulfurique; les proportions d'acide à ajouter pour opérer cette décomposition, sont de 37 kil.500; elle se pratique dans une chaudière en plomb. A cet effet, on y introduit d'abord 187 kilog. d'eau dont on porte la température à 50 degrés environ; on y verse ensuite avec précaution les 37 kil.500 d'acide sulfurique à 66 degrés; puis on ajoute par portion, et en brassant exactement le mélange, le citrate de chaux. Ce sel étant introduit, on continue de chauffer jusqu'au point de porter la liqueur à l'ébullition : il est essentiel de remuer le mélange pendant que le feu est sous la bassine, car, sans cette précaution, il est à craindre qu'une partie du mélange ne s'attache au fond de la bassine, et ne la fasse fondre : et si l'on n'a pas le soin d'employer l'acide sulfurique étendu d'eau, celui-ci réagit sur une portion de l'acide végétal, et le détruit. On peut s'assurer que la décomposition du citrate de chaux est totale, en filtrant une portion de la liqueur, et

(1) Dans quelques fabriques, après avoir saturé le jus par la craie, on porte la liqueur à l'ébullition, et on l'y maintient pendant quelques minutes; on coagule ainsi la portion de mucilage non décomposée par la fermentation spontanée, ce qui facilite la précipitation du dépôt de citrate de chaux. E. L.

l'essayant par un sel de baryte qui y forme un précipité; si ce précipité est soluble en entier dans l'acide azotique, c'est un indice certain que la décomposition est exacte; dans le cas contraire, après avoir chauffé de nouveau la liqueur et essayé une seconde fois si le précipité qui se forme est insoluble, c'est que la quantité d'acide sulfurique a été trop considérable; on remédie à cet inconvénient en ajoutant peu à peu de nouveau citrate; il est cependant essentiel de laisser dans les liqueurs un léger excès d'acide sulfurique.

Le mélange est abandonné pendant plusieurs jours pour donner à la liqueur le temps de s'éclaircir. Le sulfate de chaux provenant de la décomposition du citrate, étant insoluble, se rassemble au fond du vase, et l'acide citrique reste en solution dans le liquide. On sépare ce dernier du dépôt, à l'aide d'un siphon; le résidu est mis sur des toiles à égoutter, puis lavé, les eaux de lavage sont réunies aux premières liqueurs pour les faire évaporer dans des bassines en plomb, jusqu'à ce qu'il apparaisse à la surface des petits cristaux qui, par leur réunion, forment une pellicule; à cette époque, on suspend le feu, puis on porte l'acide dans des terrines en grès placées dans une étuve dont la température est de 20 à 25 degrés pour entretenir une évaporation lente. On laisse tomber graduellement le feu, et au bout de quatre jours, on décante les eaux-mères pour mettre les cristaux égoutter; on évapore les eaux-mères et on les fait successivement cristalliser jusqu'à ce qu'elles ne fournissent plus de cristaux : lorsqu'elles sont arrivées à ce terme, on les sature de nouveau par la craie, et ce sel est traité comme nous l'avons indiqué plus haut.

L'acide obtenu de cette première cristallisation a une couleur jaune brunâtre, et est désigné dans le commerce sous le nom d'*acide citrique blond;* dans cet état, il est employé par les fabricants de toiles peintes et les teinturiers.

Si l'on veut obtenir cet acide à l'état de cristaux blancs, il faut lui faire subir une purification, qui consiste à le dissoudre dans l'eau, puis à le traiter, à l'aide de l'ébullition, par le charbon animal privé de carbonate et de phosphate de chaux (1); on filtre la liqueur, puis on la fait évaporer et cris-

(1) Le noir employé pour blanchir l'acide doit être entièrement exempt de phosphate et de carbonate de chaux, car ces sels en satureraient en pure perte une portion notable. Il est donc important de dissoudre préalablement ces sels; on y parvient facilement en traitant le charbon animal en poudre par l'acide chlorhydrique étendu de quatre fois son poids d'eau. Après 24 heures de contact, on lave à diverses reprises le mélange à l'eau bouillante; et lorsque les dernières eaux de lavage ne rou-

talliser, en usant des mêmes précautions que pour la préparation de l'acide brut : les cristaux ainsi purifiés sont blancs et purs. La quantité de suc de citron, que nous avons indiquée, peut fournir 112kil.500 de citrate de chaux, qui rendent 62kil.500 d'acide citrique blanc.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide citrique est blanc, solide ; il se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux, à pans inclinés entre eux sous des angles d'environ 60° à 120°, terminés par quatre faces trapézoïdales qui embrassent les solides. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, d'une saveur acide très-prononcée, mais franche et très-agréable lorsque cet acide est étendu d'eau : il rougit fortement le tournesol. Il est soluble dans l'eau ; 3 parties de ce liquide, à la température de 18° C., en dissolvent 4 parties ; l'eau bouillante en dissout plus du double de son poids. Ses dissolutions, très-étendues, se décomposent avec le temps, en donnant lieu à un précipité blanc gélatineux ; aussi, lorsqu'on veut conserver cet acide à l'état liquide, on doit le dissoudre dans la moindre quantité d'eau froide possible. L'acide citrique se décompose par la chaleur ; mais les produits de la décomposition varient suivant la température. Comme ces produits sont sans application dans les arts, nous les passerons sous silence. Nous dirons seulement que le plus important est l'acide aconitique.

Les dissolutions aqueuses d'acide citrique sont précipitées par l'eau de chaux, de baryte et de strontiane ; les précipités disparaissent par une addition d'acide. Suivant Berzelius, la composition de cet acide est de :

Hydrogène..	3.64
Carbone..	41.40
Oxygène..	54.90
	100.00

L'acide citrique peut aussi s'extraire de quelques fruits acides, et principalement des groseilles. Comme ces fruits contiennent un principe sucré très-abondant, on en extrait d'abord le jus que l'on chauffe à 25° C. environ, et on le mélange avec une petite quantité de levure de bière ; la fermen-

rougissent plus le papier de tournesol, on jette le noir sur une toile pour le faire égoutter. E. L.

tation s'établit et transforme le sucre en alcool et en acide carbonique qui se dégage. On extrait l'alcool par la distillation. Le résidu liquide renferme l'acide citrique; on le sature par de la craie en poudre fine; il se forme du citrate de chaux insoluble, on lave ce sel à l'eau bouillante, puis, pour en extraire l'acide citrique, on le décompose par l'acide sulfurique, en opérant comme nous l'avons indiqué dans le premier procédé.

100 kilog. de jus de groseilles fournissent, terme moyen, 1 kil.200 d'acide impur; on le purifie par des dissolutions et cristallisations successives.

USAGES.

L'acide citrique est employé par les fabricants de toiles peintes pour ronger les mordants de fer et d'alumine. On s'en sert aussi pour préparer les limonades gazeuses. A cet effet, on fait dissoudre dans 1 litre d'eau froide, 2 grammes de bicarbonate de soude et 6 grammes d'acide citrique cristallisé. Il y a réaction, formation de citrate de soude et production d'acide carbonique, qui se dégage de la liqueur avec un léger pétillement. On rend cette limonade plus agréable en y ajoutant 30 grammes de sucre blanc.

Comme cet acide est d'un prix élevé, on le rencontre fréquemment altéré par de l'acide tartrique. Cette fraude peut facilement se reconnaître, 1° par l'inspection des cristaux qui sont moins blancs et plus allongés; 2° en brûlant de cet acide sur un charbon incandescent, à l'odeur du tartre brûlé qu'il répandra et qui est fortement caractérisée; 3° en mêlant ensemble des dissolutions concentrées de cet acide et de chlorure de potassium, il se formera alors un grand nombre de cristaux qui seront du tartrate acide de potasse; 4° en versant l'acide citrique, après l'avoir saturé par l'ammoniaque, dans une dissolution d'azotate de plomb : s'il s'y forme un précipité, on peut en conclure que ce corps a été altéré. Enfin, le citrate d'ammoniaque pur ne produit pas de précipité dans les dissolutions de sels calcaires, effet qui a instantanément lieu avec l'acide citrique altéré par l'acide tartrique.

COMBINAISONS DE L'ACIDE CITRIQUE AVEC LES BASES.

CITRATES.

Ces sels ne présentent rien de remarquable et n'ont aucune application dans les arts. Les citrates formés par l'ammoniaque ou les bases alcalines, sont solubles ; ceux des autres bases sont, en général, insolubles. Les premiers s'obtiennent en traitant directement les oxydes ou les carbonates des bases alcalines par l'acide citrique ; les seconds, en décomposant la dissolution d'un citrate soluble par un sel de la base dont on veut obtenir le citrate. Parmi ces diverses combinaisons, nous n'examinerons que les citrates de potasse, de soude, de chaux, d'ammoniaque, d'alumine, de manganèse, de fer, de plomb et d'argent.

CITRATE DE POTASSE.

Pour obtenir ce sel parfaitement pur, on sature l'acide citrique cristallisé par une dissolution de potasse ou de carbonate de cette base. Après la saturation, on filtre la liqueur et on l'évapore, jusqu'à légère pellicule, dans une capsule de porcelaine, pour la mettre cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise difficilement et attire promptement l'humidité de l'air. On doit le conserver dans des flacons très-secs et bouchés à l'émeri. Suivant Vauquelin, il est composé de :

Potasse.	44.87
Acide citrique.	55.13
	100.00

USAGES.

Ce sel est quelquefois employé en médecine, pour arrêter les vomissements.

CITRATE DE SOUDE.

On prépare ce sel en saturant une dissolution d'acide citrique par une dissolution de soude pure ou de carbonate de soude cristallisé. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à légère pellicule, pour en avoir des cristaux par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc et cristallise en prismes à six pans. Sa saveur est salée et fraîche. 100 parties d'eau à la température de + 15° en dissolvent 62 parties ; mais l'eau bouillante en dissout une plus grande proportion. Lorsqu'on chauffe ce sel à une température de + 300° environ, il se décompose. Il est formé, d'après Vauquelin, de :

Soude.	39.3
Acide citrique.	60.7
	100.0

USAGES.

Il est employé, dans les laboratoires, comme réactif.

CITRATE D'AMMONIAQUE.

Ce sel, que l'on produit en saturant l'acide citrique par l'ammoniaque ou par son carbonate, ne cristallise qu'autant que la dissolution a été évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Ses cristaux sont des prismes allongés. Il est très-soluble dans l'eau ; sa saveur est fraîche et médiocrement salée. En le chauffant, l'ammoniaque s'en sépare. Il est formé, d'après Vauquelin et Thomson, de :

Ammoniaque.	38
Acide citrique	62
	100

USAGES.

De même que le précédent, ce citrate est employé, dans les laboratoires, comme réactif.

CITRATE DE CHAUX.

On peut obtenir ce sel en saturant directement l'acide citrique par le carbonate de chaux. Il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, susceptible de se dissoudre dans un excès d'acide, et que l'on peut ensuite faire cristalliser en évaporant convenablement cette dissolution. Il est formé de :

Chaux.	31.17
Acide citrique.	68.83
	100.00

Le citrate de chaux impur sert à préparer l'acide citrique.

CITRATE DE MANGANÈSE.

On peut se procurer ce sel en saturant à chaud une dissolution d'acide citrique par le carbonate de manganèse. Après la réaction, on sépare le dépôt insoluble par filtration, et on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'il commence à se former une pellicule; puis on l'abandonne à la cristallisation. Lorsque ce sel se forme au sein d'une dissolution acide, sa solubilité est plus grande que lorsque la dissolution est neutre. Il est formé de :

Protoxyde de manganèse.	29.33
Acide citrique.	41.46
Eau..	29.21
	100.00

CITRATE DE FER.

Ce sel est classé parmi les médicaments toniques. On l'obtient en dissolvant du fer très-divisé dans une dissolution concentrée d'acide citrique. Après la réaction, on sépare le dépôt par filtration, et on soumet la liqueur limpide à une douce évaporation. Par le refroidissement, elle abandonne de petits cristaux de citrate de fer qu'on recueille sur un filtre et qu'on fait sécher à une douce chaleur. Ce sel, ainsi préparé, a une saveur astringente très-prononcée; exposé à l'air, il en absorbe rapidement l'oxygène et passe à l'état de peroxyde. Il est très-soluble dans l'eau.

USAGES.

Le citrate de fer forme la base de plusieurs préparations médicamenteuses très-appréciées; c'est un agent thérapeutique très-actif, dont on se sert avec succès pour le traitement des maladies qui réclament l'emploi des martiaux.

CITRATE DE ZINC.

On peut se procurer ce sel de diverses manières : 1° en saturant une dissolution concentrée d'acide par le zinc; en évaporant convenablement la liqueur, le sel cristallise par le refroidissement; 2° on verse dans une dissolution de sulfate de zinc une dissolution de citrate de potasse; il se forme un précipité blanc de citrate de zinc que l'on recueille sur un filtre pour le laver et le sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Obtenu par le premier procédé, ce sel est en petits cris-

taux très-brillants; par le second, il est sous forme d'une poudre blanche pulvérulente. Il est très-peu soluble dans l'eau; les acide minéraux le décomposent en se combinant avec sa base. Il est composé de :

Oxyde de zinc.	41
Acide citrique..	59
	100

CITRATE DE PLOMB..

On le prépare facilement en versant de l'acide citrique en dissolution dans l'eau, dans une dissolution d'acétate neutre de plomb. Le citrate de plomb se précipite sous forme d'une poudre blanche que l'on recueille sur un filtre pour la laver et la faire sécher. On obtient encore ce sel par double décomposition, en précipitant une solution d'un sel de plomb par une solution de citrate de potasse ou de soude. Il est composé de :

Oxyde de plomb.	65.5
Acide citrique.	34.5
	100.0

CITRATE D'ARGENT.

On peut obtenir ce sel en dissolvant l'oxyde d'argent dans une dissolution concentrée d'acide citrique. On se le procure plus facilement par la voie des doubles décompositions, en précipitant une dissolution d'azotate ou d'acétate d'argent par un citrate alcalin.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le citrate d'argent récemment préparé est blanc, mais il noircit rapidement à l'air; sa saveur est âcre et métallique; la chaleur le décompose et l'argent reste à l'état métallique. Ce caractère est, du reste, commun à tous les sels de cette classe. Il est composé de :

Oxyde d'argent.	33.3
Acide citrique..	66.7
	100.0

SECTION SIXIÈME.

Acide tartrique.

L'acide tartrique existe dans un grand nombre de fruits. Dans les arts, on l'extrait en grand du bitartrate de potasse ou crème de tartre du commerce.

On peut l'obtenir par deux procédés : l'un est usité dans les fabriques où l'on ne prépare que ce produit ; l'autre, au contraire, est suivi dans celles où l'on obtient en même temps le tartrate de potasse. Nous en parlerons en traitant de la fabrication de ce sel.

PRÉPARATION.

Dans une chaudière en cuivre, de la capacité de 300 litres environ, et remplie d'eau jusqu'aux deux tiers, on projette, par petites portions, lorsque le liquide est porté à un point voisin de l'ébullition, un mélange de 50 kilogrammes de crème de tartre (bitartrate de potasse) en poudre, et de 13 kilogrammes de carbonate de chaux supposé sec, également réduit en poudre. A chaque addition du mélange, on a la précaution d'agiter avec une spatule en bois pour favoriser la réaction des deux sels, et empêcher la matière de s'attacher au fond de la bassine. Pendant la saturation, il est essentiel de ne pas projeter une trop grande quantité de mélange à la fois, car l'effervescence produite par le dégagement de l'acide carbonique contenu dans le sel calcaire, pourrait entraîner la perte d'une portion de la liqueur qui déborderait la chaudière. Cette première partie de l'opération terminée, on vide le vase dans de grands cuviers, puis on procède à une nouvelle saturation. Nous supposerons que l'on a opéré sur cinq doses semblables, et qu'elles sont toutes déversées dans le cuvier. On y ajoute alors une dissolution de chlorure de calcium (chlorhydrate de chaux), de manière à en avoir un léger excès dans la liqueur. 71 kilogrammes de chlorure de calcium sec suffisent pour opérer cette décomposition. Il est essentiel de braser exactement le mélange ; on le laisse ensuite reposer pendant un jour ; on siphonne le liquide éclairci, puis on fait subir au précipité (tartrate de chaux) plusieurs lavages pour le débarrasser des chlorures de calcium et de potassium.

Ce précipité est du tartrate de chaux que l'on met, lorsqu'il est encore humide, dans une grande chaudière en plomb, où

on le délaie dans 500 litres d'eau ; il représente, en tartrate sec, 328 kilogrammes. On y verse ensuite par portions, et en agitant la liqueur, 123 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés. On remue le mélange pendant un certain nombre de jours, après quoi on le laisse reposer pour décanter la solution d'acide tartrique. Le dépôt, qui est du sulfate de chaux, est mis à égoutter dans des sacs, au-dessus des vases, pour recueillir le liquide qu'il retenait. On le retire des sacs lorsqu'il est bien égoutté ; on le délaie dans l'eau ; on filtre de nouveau, et l'on réunit les nouvelles liqueurs aux premières ; enfin, on lui fait subir un deuxième et un troisième lavage, en procédant toujours de la même manière. Les liqueurs faibles qui proviennent des deux derniers lavages sont mises de côté pour être employées, soit à en faire des premiers lavages dans d'autres opérations, soit à dissoudre les cristaux d'acide tartrique. Les liqueurs décantées de la chaudière, ainsi que celles qui proviennent du premier lavage, sont mises à évaporer dans de grandes chaudières en plomb ayant peu de profondeur et beaucoup de surface ; on continue l'évaporation jusqu'à ce que l'acide soit à 40° Baumé. A ce point de concentration, on le porte dans des cristallisoirs en plomb, placés dans une étuve dont la température est de 30 degrés. Au bout de huit à dix jours, les liqueurs ont abandonné tout le sel qu'elles pouvaient fournir. Les eaux-mères sont décantées, évaporées et mises de nouveau à cristalliser. On procède ensuite à la purification des cristaux. A cet effet, on les dissout dans l'eau, de manière que ce liquide ne marque que 22 degrés ; on blanchit la solution par le charbon animal ; on la filtre au papier et on l'évapore jusqu'à 38 degrés pour la faire cristalliser dans l'étuve. Les proportions indiquées fournissent 176kilog.500 d'acide tartrique blanc et cristallisé, et 12 kilogrammes d'eaux-mères noires, qui refusent de donner des cristaux ; on les convertit en tartrate de chaux, en les saturant par un lait de chaux : ce tartrate est réuni à celui d'une autre opération.

Dans une foule de circonstances, il est nécessaire de déterminer par l'expérience la quantité d'acide nécessaire à employer pour opérer la décomposition du tartrate de chaux. On y parviendra facilement de la manière suivante : on prend un échantillon commun du précipité humide, 1 kilogramme par exemple ; on le fait sécher, puis on le pèse de nouveau : la différence entre les deux pesées donne la quantité d'eau contenue dans le tartrate humide. On décompose dans un creuset, exposé à une température rouge, un poids déterminé de ce tartrate ; le résidu donne la quantité de chaux qui s'y

trouve. Il faut, pour saturer 100 parties de chaux, employer 175 parties d'acide sulfuriqne à 66 degrés. Au moyen de ces données, et en pesant le tartrate humide, on peut déterminer la quantité d'acide sulfurique à employer.

Souvent, on modifie ce procédé de la manière suivante : on fait, comme ci-dessus, dissoudre la crème de tartre dans six fois son poids d'eau bouillante et l'on sature l'acide tartrique libre par une suffisante quantité de craie en poudre fine ; il se forme du tartrate de chaux insoluble que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée renferme du tartrate neutre de potasse ; on la décompose par une dissolution de chlorure de calcium ; il se forme du chlorure de potassium et du tartrate de chaux qui se précipite. Les deux portions de tartrate de chaux sont réunies, lavées avec soin, puis décomposées par l'acide sulfurique. Pour les proportions d'acide sulfurique à employer, elles sont les mêmes que celles que nous avons déjà indiquées ; la manière de procéder est aussi la même dans les deux cas.

THÉORIE.

Rien n'est plus facile que d'expliquer les phénomènes qui se passent dans la préparation de cet acide. Le bitartrate de potasse est composé d'acide tartarique et de potasse. La quantité d'acide dans ce sel est le double de celle du tartrate neutre. Le carbonate de chaux que l'on projette dans la liqueur sature l'excès d'acide ; de là, résulte du tartrate de chaux insoluble, du tartrate de potasse qui reste en solution, et de l'acide carbonique, qui, en se dégageant, produit l'effervescence. En versant du chlorure de calcium dans la liqueur, les deux sels solubles échangent leur base. Il se produit du tartrate de chaux insoluble et du chlorure de potassium soluble. L'acide sulfurique ayant plus d'affinité pour la chaux que n'en a l'acide tartarique, décompose le tartrate, forme avec sa base un sulfate insoluble, et l'acide tartarique reste en solution dans l'eau. Par la concentration de la liqueur, l'acide cristallise.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide tartrique est solide, blanc, transparent, susceptible de cristalliser : la forme de ses cristaux est irrégulière ; tantôt ils affectent la forme de lames divergentes ; d'autres fois, celle de prismes hexagones. Leur densité est de 1,75 ; ils sont inaltérables à l'air ; leur saveur est acide et astringente. L'eau bouillante en dissout environ deux fois son poids, et l'eau froide un peu moins que son poids.

Exposé à l'air, si la dissolution est étendue, il se décompose, effet qui n'a pas lieu si la dissolution est concentrée. Si l'on fait bouillir une dissolution étendue d'acide tartarique, il ne se décompose pas ; si la dissolution est concentrée, l'acide noircit et éprouve un commencement de décomposition : aussi doit-on, dans sa préparation, éviter de porter à l'ébullition l'acide tartarique concentré.

L'acide oxalique cristallisé entre en fusion à + 140° C. environ ; si on élève davantage la température, il perd une partie de son eau de cristallisation, et éprouve une décomposition totale si la température est suffisamment élevée. Cette décomposition donne de nouveaux composés, dont le plus important est l'acide pyrotartrique ; si l'opération se fait dans une cornue, on peut recueillir cet acide ; mais comme il est sans usage dans les arts, nous n'indiquerons pas les moyens, assez compliqués, à l'aide desquels on peut l'obtenir à l'état de pureté.

La composition de l'acide tartrique cristallisé est de :

Hydrogène.	2 667
Carbone.	31.933
Oxygène.	53.400
Eau.	12.000
	100.000

On peut, à l'aide de plusieurs réactifs, reconnaître cet acide : la chaleur peut également déceler sa présence, car si l'on projette une petite quantité de cet acide sur des charbons incandescents, il se produit une odeur particulière et très-caractéristique, facile à reconnaître ; si l'on verse, par exemple, du bisulfate de potasse, il y aura formation de tartrate acide de potasse, qui se précipite sous forme grenue sur les parois du vase.

USAGES.

Il est employé dans les fabriques de toiles peintes, dans la pharmacie et par les confiseurs. Cet acide est aussi employé dans les laboratoires comme réactif des sels de potasse.

Nota. — *Formation artificielle de l'acide tartrique.* — M. Pelouze annonce la découverte importante de la formation artificielle de l'acide tartrique, par M. J. Liebig, en traitant le sucre de lait et les gommes par l'acide azotique. L'examen approfondi de la composition et des propriétés de l'acide tartrique artificiel n'a laissé à M. Liebig aucun doute sur sa parfaite identité avec l'acide tartrique du raisin. L'a-

cide tartrique, qui se forme comme il vient d'être dit, est accompagné d'un second acide isomérique avec l'acide oxalhydrique de Guérin-Varry.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TARTRIQUE AVEC LES BASES.

TARTRATES.

Parmi les diverses combinaisons que forme l'acide tartrique avec les bases, nous n'examinerons que celles qui sont le plus fréquemment employées dans les arts. De ce nombre sont les tartrates de potasse, de soude, de chaux, d'alumine, de manganèse, de fer, d'antimoine, de mercure; nous examinerons aussi les tartrates doubles les plus importants.

L'acide tartrique peut former des sels neutres, des sels acides et des sels doubles.

TARTRATES DE POTASSE.

L'acide tartrique forme, avec la potasse, deux combinaisons : le tartrate neutre et le tartrate acide ou bitartrate.

TARTRATE NEUTRE DE POTASSE (SEL VÉGÉTAL).

Ce sel, que l'on désigne aussi quelquefois sous le nom de *tartre soluble*, peut s'obtenir par deux procédés ; nous allons les décrire successivement.

Premier procédé.

Ce mode est employé lorsqu'on veut préparer le tartrate neutre de potasse en même temps que l'acide tartrique. On sature une dissolution bouillante de 50 kilog. de crème de tartre, par 13 kilog. de carbonate de chaux supposé sec ; opération que nous avons déjà indiquée en traitant de l'acide tartrique. On obtient deux sels, l'un insoluble, c'est le tartrate de chaux, l'autre soluble, c'est le tartrate de potasse. On sépare ces deux sels par le repos et la décantation. Le sel dissous est ensuite évaporé dans une chaudière en cuivre jusqu'à 48° Baumé. Lorsqu'il a atteint ce terme, on recouvre la chaudière pour laisser déposer la liqueur quelque temps, sans un refroidissement trop considérable ; on la verse ensuite dans des cristallisoirs en plomb ou dans des terrines en grès. Au bout de quelques jours, les eaux-mères sont décantées, concentrées de nouveau et mises à cristal-

liser. Les cristaux qui en proviennent sont réunis aux premiers, et le tout est égoutté. Les eaux-mères de la deuxième cristallisation sont employées à préparer l'acide tartrique. Les cristaux étant égouttés sont dissous dans l'eau et blanchis par le charbon animal. On filtre la solution, qui ne doit porter que 28° à 30° au plus ; on la fait évaporer jusqu'à 44 degrés, pour mettre le sel à cristalliser dans des terrines en grès. La dissolution des cristaux et l'évaporation doivent se faire dans une bassine en plomb.

Deuxième procédé.

On peut encore obtenir le tartrate neutre de potasse, en saturant, par le carbonate de potasse, l'acide libre de la crème de tartre.

A cet effet, on fait chauffer 80 litres d'eau dans une chaudière en cuivre de la capacité de 120 litres environ. On y fait dissoudre 18 kilog. de potasse perlasse à 66 degrés alcalimétriques, que l'on ajoute en diverses fois et avec précaution, avec 50 kilog. de crème de tartre en poudre. A chaque addition de la crème de tartre, il se produit une vive effervescence qui est due à l'acide carbonique du carbonate de potasse qui se trouve déplacé par l'excès d'acide de la crème de tartre. La saturation terminée, on laisse reposer la liqueur, que l'on tire à clair pour la faire évaporer dans une bassine en plomb jusqu'à 48° Baumé, puis on la met à cristalliser dans des terrines placées en un lieu frais. La cristallisation est complète au bout de deux jours environ. On décante les eaux-mères, que l'on concentre de nouveau pour les soumettre à une nouvelle cristallisation. On procède ainsi jusqu'à ce qu'elles ne fournissent plus rien. Les cristaux obtenus sont purifiés en les dissolvant dans l'eau ; on fait bouillir la dissolution avec du noir animal en poudre, jusqu'à décoloration. Ce résultat obtenu, on filtre et on fait évaporer jusqu'à 50° Baumé ; on verse ensuite la liqueur dans les cristallisoirs, où le sel se dépose par le refroidissement.

On obtient des proportions employées, 60 kilog. de tartrate neutre de potasse, et une certaine quantité de tartrate de chaux provenant des eaux-mères

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc et cristallise en prismes triangulaires; sa saveur est amère et un peu salée. Sa densité est de 1,5567. Il est très-soluble. L'eau froide en dissout son poids à + 10° C. Sa solution ne doit pas rougir la teinture de tour-

nesol, autrement elle renfermerait de l'acide tartrique. Les acides énergiques lui enlèvent la moitié de sa base; il se trouve alors ramené à l'état de bitartrate qui se précipite si la dissolution est suffisamment concentrée. Il est composé de :

Potasse	36.37
Acide tartrique	50.00
Eau	13.63
	100.00

USAGES.

Le tartrate neutre de potasse est employé en médecine comme purgatif; on le désigne ordinairement sous le nom de *sel végétal*.

BITARTRATE DE POTASSE OU CRÈME DE TARTRE.

C'est le plus important des tartrates; c'est toujours du tartrate brut ou bitartrate impur qu'on l'extrait. Ce sel forme une couche cristalline plus ou moins épaisse, qui adhère sur les parois des tonneaux qui ont contenu du vin. Dans le commerce, on rencontre trois espèces de bitartrate de potasse : la première, désignée sous le nom de *tartre rouge*, est fournie par les vins rouges; la seconde, nommée *tartre blanc*, provient des vins blancs ou du tartre rouge auquel on a fait subir une cristallisation : la dernière est désignée sous le nom de *crème de tartre*.

PRÉPARATION DE LA CRÈME DE TARTRE.

Ce produit se prépare en purifiant le tartre *rouge* ou *blanc*. Ce sel est purifié en grand à Montpellier et à Bordeaux, par le procédé suivant : la première opération que l'on fait subir au tartre brut est la pulvérisation, que l'on opère au moyen de meules verticales en granit, mues par un manège, pl. 3, fig. 48; le tamisage se fait à l'aide d'un blutoir. On dissout 1000 kilog. de tartre brut, dans une chaudière en cuivre de forme conique, pl. 14, fig. 247, contenant 15,000 litres d'eau portée à l'ébullition. La dissolution étant complète, on y ajoute 30 kilog. d'argile pure et surtout exempte de chaux; on abandonne la liqueur au refroidissement. On siphonne les eaux-mères; puis on détache les cristaux adhérents aux parois de la chaudière et on les place dans un cuvier où on les lave avec de l'eau froide pour enlever la matière colorante et argileuse qui les salit. Lorsqu'on veut obtenir du bitartrate très-blanc et très-pur, on

redissout de nouveau les cristaux par quinze fois leur poids d'eau bouillante, et on ajoute quelques centièmes de noir animal en poudre pour décolorer; on fait ensuite bouillir quelques heures et on filtre. La liqueur abandonne, par le refroidissement, de beaux cristaux incolores : c'est le bitartrate de potasse pur ou crème de tartre du commerce.

Les eaux-mères ayant servi à cette purification sont employées pour dissoudre du tartre brut. Lorsqu'elles ont servi 5 à 6 fois, on les jette; elles sont alors trop colorées pour pouvoir être employées avec avantage à des opérations ultérieures.

L'argile et le noir animal dont on fait usage dans cette opération servent à précipiter la matière colorante. Les cristaux obtenus d'une seconde purification sont exposés pendant quelque temps à l'action de l'air, ce qui leur donne un plus grand degré de blancheur. On les emballe ensuite dans des tonneaux en bois blanc, pour les livrer au commerce.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le bitartrate de potasse, ou crème de tartre, a une saveur légèrement acide. Il cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale, d'un blanc mat très-pur. Sa densité est de 1.953. Il est peu soluble dans l'eau. A la température de + 20° C., 180 parties de ce liquide en dissolvent 1 partie; l'eau bouillante en dissout les 7/100 de son poids, mais, par le refroidissement de la solution, la plus grande partie du sel se dépose. Exposé au feu, ce sel se fond, se boursoufle, noircit, et son acide est entièrement décomposé. La base est convertie en carbonate de potasse. Il est composé de :

Potasse	20.144
Acide tartrique	75.096
Eau	4.760
	100.000

USAGES.

Les usages de ce sel sont très-multipliés : le tartre rouge est employé pour la préparation des cendres gravelées; la crème de tartre sert à obtenir l'acide tartrique, le tartrate neutre de potasse, ceux de potasse et de soude, de potasse et d'antimoine, la crème de tartre soluble, le tartrate de potasse et de fer, le carbonate de potasse: on en fait encore un assez fréquent usage en teinture pour aviver les cou-

leurs, etc. Il est employé dans les fabriques de produits chimiques, pour préparer le carbonate de potasse pur.

Quelquefois on rencontre dans le commerce la crème de tartre mélangée avec du sable. On peut facilement reconnaître cette fraude en la dissolvant dans l'eau avec un peu de potasse. Si le sel est pur, la solution devra être complète; dans le cas contraire, le résidu indiquera la quantité de matières étrangères qui y sont contenues.

BOROTARTRATE DE POTASSE (CRÈME DE TARTRE SOLUBLE).

Ce sel est une combinaison de bitartrate de potasse et d'acide borique. On le prépare en faisant dissoudre dans une bassine d'argent, 20 parties d'acide borique cristallisé, dans 30 parties d'eau bouillante. Lorsque la dissolution est opérée, on y ajoute 210 parties de bitartrate de potasse (crème de tartre) réduit en poudre fine, avec assez d'eau pour que le mélange soit dissous en totalité. On filtre la solution que l'on fait évaporer lentement. Vers la fin de l'opération, on remue continuellement, et lorsque le sel est sec, on le réduit en poudre pour le renfermer dans des flacons bouchés, afin de le garantir du contact de l'air humide.

On peut également préparer ce sel, en faisant dissoudre dans l'eau bouillante 75 parties de crème de tartre et 25 parties d'acide borique cristallisé. On opère pour le reste, comme il est dit ci-dessus. Ce produit ne diffère du précédent, qu'en ce qu'il renferme une moins grande quantité de crème de tartre.

Ce sel est soluble dans 1 partie 1/2 d'eau froide, et dans 1/2 partie d'eau à + 100. On le trouve dans le commerce en masses blanches; il est employé en médecine comme purgatif.

TARTRATE DE SOUDE.

On le prépare en saturant l'acide tartrique par une dissolution de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'effervescence. La liqueur, filtrée et évaporée convenablement, donne, par le refroidissement, le sel cristallisé. Ce sel, en se combinant avec un excès d'acide tartrique, peut former un bitartrate de soude.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en aiguilles incolores; sa saveur est légèrement amère, il est très-soluble dans l'eau. Sa composition est de :

Soude.	27.90
Acide tartrique.	56.59
Eau.	15.51
	100.00

TARTRATE DE POTASSE ET DE SOUDE (SEL DE SEIGNETTE).

Ce sel, ainsi que son nom l'indique, est un tartrate double de potasse et de soude. On le prépare de la même manière que le tartrate de potasse, en saturant 75 kilog. de crème de tartre en dissolution dans l'eau bouillante par 56 kilog. de carbonate de soude en cristaux. On évapore la dissolution jusqu'à 36° Baumé, pour la faire cristalliser. Après l'avoir laissée quelque temps reposer, on décante les eaux-mères, que l'on évapore de nouveau, afin d'obtenir les cristaux qu'elles contiennent. On opère ainsi jusqu'à la fin de l'opération. Ces dernières eaux-mères cristallisent difficilement; cependant, si on y ajoute un petit excès de carbonate de soude, elles pourront fournir de nouveaux cristaux. Ces cristaux sont purifiés en les dissolvant dans l'eau; et, ajoutant à la solution du charbon animal, la filtrant, l'évaporant jusqu'à 34° Baumé, puis la faisant cristalliser dans des terrines, on obtient des proportions indiquées, 100 kilog. de sel.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le tartrate de potasse et de soude cristallise en prismes incolores à huit ou dix pans inégaux, ayant leurs extrémités tronquées à angles droits. Sa saveur est légèrement salée et amère. Il est soluble dans la moitié de son poids d'eau, à la température de + 15° C. Sa densité est de 1,755; il s'effleurit légèrement à l'air. Il est composé de :

Tartrate de potasse.	54
Tartrate de soude.	46
	100

USAGES.

Il est employé en médecine comme léger purgatif, et il peut remplacer avec avantage le sulfate de soude. Il est connu en pharmacie sous le nom de *sel de seignette.*

TARTRATE DE CHAUX.

On connait deux tartrates de chaux : le tartrate neutre et le bitartrate. Nous n'examinerons que le premier.

Pour obtenir ce sel à l'état de pureté, on doit le préparer

en décomposant une dissolution de tartrate neutre de potasse ou de soude par une dissolution de chlorure de calcium. On lave le précipité par décantation et on le dessèche à la température de l'eau bouillante. On peut encore le produire en saturant une dissolution d'acide tartrique par du carbonate de chaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le tartrate de chaux se présente sous forme d'une poudre blanche ; il est presque insoluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans 600 parties d'eau bouillante. Sa solubilité augmente par la présence de l'acide tartrique ou d'un tartrate soluble. Il est composé de :

Chaux	30.21
Acide tartrique	69.79
	100.00

Ce sel contient 27.81 d'eau pour 100. Il forme un sel double avec la potasse. On l'obtient en versant de l'eau de chaux bien limpide dans une dissolution de tartrate neutre de potasse. En abandonnant la liqueur à une évaporation spontanée, le sel se dépose en petits cristaux incolores ; c'est un tartrate de potasse et de chaux.

TARTRATE DE MANGANÈSE.

On le prépare en saturant une dissolution d'acide tartrique par le carbonate de manganèse. Quand la liqueur a été filtrée, on l'évapore pour la faire cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le tartrate de manganèse se présente sous la forme de petits cristaux transparents ayant la forme de prismes à quatre pans. Ce sel est peu soluble dans l'eau. Sa saveur est amère et légèrement acide. Il est composé de :

Protoxyde de manganèse	30
Acide tartrique	55
Eau	15
	100

USAGES.

Il est employé dans les manufactures de toiles peintes, pour obtenir des couleurs solitaires.

PROTOTARTRATE DE FER.

On obtient ce sel par double décomposition. A cet effet, on mêle ensemble deux dissolutions concentrées de 16 P., 50 de sulfate de protoxyde de fer et de 17 P., 375 de tartrate neutre de potasse. On abandonne le mélange pendant trente à trente-six heures; il se fait un dépôt considérable de tartrate de fer, qui se présente sous la forme de petits cristaux transparents si irréguliers, qu'il est impossible d'en déterminer la forme. Ils sont inaltérables à l'air; leur saveur est analogue à celle de l'encre. Ils sont composés de :

Protoxyde de fer.	30
Acide tartrique.	55
Eau.	15
	100

USAGES.

Ce sel forme la base de plusieurs tartrates doubles très-employés en médecine.

TARTRATE DE POTASSE ET DE FER LIQUIDE.

Ce sel, appelé aussi *tartrate martial soluble*, *teinture de Mars tartarisée*, se prépare en mélangeant 5 parties de bitartrate de potasse (crème de tartre) avec 2 parties de limaille de fer bien pure et en poudre fine. On les introduit dans une bassine en fonte, en y versant assez d'eau pour en former une pâte d'une consistance molle. On a soin d'agiter le mélange durant l'opération, et d'y ajouter assez d'eau pour entretenir la pâte à l'état demi-liquide. Le tout est laissé en contact pendant vingt-quatre heures, au bout desquelles on ajoute 7 parties d'eau, et on la porte à une ébullition soutenue pendant deux heures, en remplaçant le liquide par d'autre à mesure qu'il s'évapore. On filtre la liqueur pour l'évaporer ensuite jusqu'à 32° Baumé; lorsqu'elle est refroidie, on y ajoute une demi-partie d'alcool à 90° centigrades, avec lequel on la mêle exactement, puis on la conserve dans des flacons bouchés.

TARTRATE DE POTASSE ET DE FER (TARTRE CHALYBÉ SOLUBLE).

Ce sel ne diffère du précédent que par la quantité plus considérable de tartrate de potasse qu'il contient. On peut l'obtenir en mêlant ensemble 160 parties de tartre martial soluble avec 140 parties de tartrate de potasse, et en évapo-

rant jusqu'à siccité le mélange que l'on conserve ensuite dans des vases bouchés.

TARTRATE DE POTASSE ET DE FER SOLIDE (BOULES DE NANCY).

Quoique l'on connaisse plusieurs procédés pour obtenir cette préparation martiale, nous n'examinerons que celui décrit dans le *Codex*. On prend 1 partie de limaille de fer porphyrisé, on la mêle avec 2 parties de tartre rouge en poudre. Le mélange est édulcoré avec l'alcool à 0.45 C., en quantité suffisante pour le réduire en bouillie de la consistance d'extrait mou, puis abandonné quelque temps dans une terrine vernie, ayant soin de l'agiter avec une spatule. Le vase est exposé à une température de + 60°. Lorsque la matière a acquis une consistance de miel, on la délaie de même avec de l'alcool à 45° C.; on évapore et l'on répète la même opération une troisième fois. Quand le tartrate a acquis assez de consistance pour que l'on puisse en former des petites boules du poids de 30 à 50 grammes, on le moule et on le porte à l'étuve pour le sécher. Ainsi préparées, ces boules sont d'une couleur noire, bien homogènes et sans fissures. Mises en contact avec l'eau, elles la colorent en s'y dissolvant.

USAGES.

Ce sel est employé en médecine pour préparer l'eau de boules; il agit comme tonique et vulnéraire.

TARTRATE DE ZINC.

On l'obtient en versant une dissolution de tartrate neutre de potasse dans une dissolution de sulfate de zinc jusqu'à cessation de précipité. Le tartrate de zinc se précipite sous forme d'une poudre blanche insoluble; on lave le précipité par décantation et on le fait sécher. Ce sel est composé de :

Oxyde de zinc.	38.89
Acide tartrique.	61.11
	100.00

TARTRATE DE POTASSE ET D'ANTIMOINE (ÉMÉTIQUE).

Ce sel est un tartrate double de potasse et d'antimoine; il est très-employé en médecine sous le nom d'*émétique*, de *tartre stibié*, de *tartre émétique*. On peut l'obtenir par des procédés très-variés; nous nous bornerons à décrire les deux principaux.

Premier procédé.

On le prépare en faisant réagir le verre d'antimoine sur du bitartrate de potasse (crème de tartre). A cet effet, on mélange 17 kil.500 de crème de tartre en poudre, avec 17 kilog. de verre d'antimoine pulvérisé : on projette le mélange par portion dans une chaudière en cuivre contenant environ 150 litres d'eau presque bouillante, et pendant la saturation, on agite la liqueur avec une spatule en bois, pour faciliter la réaction des deux substances. Lorsque tout le mélange est introduit, on porte à l'ébullition, que l'on soutient pendant un quart-d'heure, en ayant toujours le soin d'agiter le dépôt avec la spatule; on recouvre ensuite la chaudière, que l'on abandonne pendant six heures, afin de donner le temps au dépôt de se rassembler au fond, et au liquide de s'éclaircir; puis, à l'aide d'un siphon, on décante la liqueur dans un autre vase. On verse sur le dépôt restant dans la chaudière, les trois quarts de la quantité primitive d'eau et 2 kilogrammes de crème de tartre en poudre; on porte le mélange à l'ébullition pendant trois quarts-d'heure; on laisse reposer, puis on décante de nouveau pour traiter le dépôt une seconde fois par l'eau. On fait ensuite évaporer toutes les liqueurs jusqu'à forte pellicule; et lorsqu'elles ont atteint ce terme, on les abandonne du jour au lendemain pour donner aux cristaux le temps de se former. Les eaux-mères étant séparées de ceux-ci, sont de nouveau mises à évaporer et à cristalliser. On procède ainsi jusqu'à ce qu'elles refusent de fournir des cristaux.

Le sel qui provient de ces différentes cristallisations est ordinairement coloré en vert et recouvert d'une quantité plus ou moins grande de tartrate de chaux. Pour le purifier, on commence par le laver à l'eau froide, en ayant la précaution d'écraser les groupes de cristaux afin d'en faciliter le lavage. Après les avoir mis à égoutter, on en dissout une quantité suffisante dans une bassine en cuivre contenant de l'eau voisine du terme de l'ébullition, jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface de la liqueur; on recouvre alors la bassine; au bout de trente-six heures, on décante le liquide; puis après avoir détaché les cristaux qui adhèrent à la bassine, on les lave légèrement à l'eau froide et on les fait sécher. On obtient, des quantités ci-dessus énoncées, 29 kil.500 de tartrate de potasse et d'antimoine.

Les eaux-mères provenant des différentes cristallisations, sont évaporées, jusqu'à forte pellicule, pour en extraire le

sel. Comme ce sel est très-impur, on le purifie comme nous venons de l'indiquer

On remplace quelquefois le verre d'antimoine par l'oxyde d'antimoine.

Deuxième procédé.

Il consiste à traiter le sous-sulfate d'antimoine (1) et la crème de tartre par l'eau bouillante. A cet effet, on fait un mélange à parties égales de ces deux sels préalablement réduits en poudre, que l'on projette dans 20 fois son poids d'eau bouillante; quand tout le mélange est introduit dans la bassine, on soutient l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ne soit plus que légèrement troublé par un dépôt grisâtre, qui est formé d'antimoine à l'état métallique et de l'excès du sous-sulfate; alors on recouvre la chaudière pour donner à la liqueur le temps de s'éclaircir. Après l'avoir siphonnée, on la fait évaporer jusqu'à légère pellicule, et on la laisse cristalliser du jour au lendemain. Les eaux-mères sont décantées et mises à évaporer de nouveau, et l'on détache le sel de la bassine. Les eaux-mères provenant de cette seconde opération, contenant un grand excès d'acide sulfurique, il faut les saturer par la chaux, en les laissant, toutefois, légèrement acides, car sans cette précaution, les cristaux que l'on obtiendrait seraient impurs et recouverts de chaux. Le liquide étant éclairci par le repos, on le fait évaporer; on procède ainsi jusqu'à ce que les liqueurs refusent de cristalliser. Le sel provenant de ces opérations est plus ou moins coloré, mais on le purifie en le lavant à l'eau froide et en lui faisant subir une seconde cristallisation, en opérant comme nous l'avons indiqué dans le premier procédé.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le tartrate de potasse et d'antimoine est blanc, mais il devient opaque par son exposition à l'air; sa saveur est légèrement sucrée, puis styptique et métallique. Il cristallise en prismes rectangulaires. Il est soluble dans 2 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau à $+15°$ C. Sa solution a une réaction acide et rougit la teinture de tournesol. A la température de $+100°$ C., il perd une partie de son eau de cristallisation; il se décompose entièrement au-dessous de la chaleur rouge.

(1) Voyez la préparation de ce sel à l'article *Sulfates*, section première, troisième volume, page 168.

Digitized by Google

Plusieurs réactifs peuvent démontrer la présence de ce sel. Ses dissolutions donnent :

1° Avec l'acide sulfhydrique, un précipité d'une couleur brun rougeâtre qui est un sulfure hydraté. Les sulfhydrates y produisent un précipité de même couleur ;

2° Les acides énergiques y déterminent un dépôt abondant de bitartrate de potasse ; il se forme, en outre, un sel basique d'oxyde d'antimoine ;

3° L'ammoniaque et l'eau de chaux y forment aussi un précipité ;

4° L'infusion de noix de galle y détermine un précipité grisâtre sous forme de flocons. C'est en raison de cette propriété que, dans l'emploi de ce sel en médecine, on doit éviter de le faire entrer dans des formules contenant des substances astringentes. Il est composé de :

Protoxyde d'antimoine.	42.99
Potasse.	13.26
Acide tartrique.	38.61
Eau.	5.14
	100.00

USAGES.

Le tartrate de potasse et d'antimoine est très-employé comme vomitif. Dans les cas d'empoisonnements par ce sel, on doit administrer des décoctions astringentes, telles que celles de chêne, de quinquina, de noix de galle, etc.

TARTRATE DE MERCURE.

On obtient ce sel par la voie des doubles décompositions. En précipitant une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure par une dissolution de tartrate neutre de potasse, il se forme un précipité qui est d'un blanc de neige, mais au bout de quelque temps, il noircit ; on le recueille sur un filtre, et après l'avoir lavé, on le fait sécher ; il devient alors d'une couleur grise. Il a peu de saveur et est insoluble dans l'eau. Il est composé de :

Protoxyde de mercure..	75.11
Acide tartrique..	24.89
	100.00

Digitized by Google

TARTRATE DE POTASSE DE MERCURE.

Préparation.

On a coutume de se procurer ce sel en faisant bouillir dans l'eau 6 parties de crème de tartre et 1 partie d'oxyde de mercure; la solution est filtrée, puis évaporée jusqu'à pellicule; par le refroidissement, il se forme un grand nombre de cristaux grenus. On peut également former ce sel en mêlant ensemble des dissolutions de crème de tartre et d'azotate de protoxyde de mercure légèrement acide; il se forme un sel double qui, étant peu soluble, se précipite sous la forme d'une poudre blanche grenue; on le recueille sur un filtre, et après l'avoir légèrement lavé, on le fait sécher.

USAGES.

Ces deux sels sont quelquefois employés en médecine pour le traitement des maladies vénériennes. Tous les tartrates sont complètement décomposés au-dessous de la chaleur rouge.

SECTION SEPTIÈME.

Acide tannique (tannin).

Cet acide existe tout formé dans toutes les variétés de chêne, dans un grand nombre de végétaux et principalement dans ceux du genre *quercus :* on le rencontre en abondance dans la noix de galle, et c'est ordinairement de cette substance qu'on l'extrait.

L'appareil dont on se sert pour cet usage se compose d'un double vase (pl. 14, fig. 248) : on introduit dans le vase supérieur A de la noix de galle en poudre fine que l'on tasse fortement : le robinet B étant fermé, on y verse de l'éther aqueux, de manière que le liquide recouvre la poudre de quelques centimètres. On laisse en digestion pendant 5 à 6 heures, et au bout de ce temps, on ouvre le robinet; le liquide filtre lentement à travers la noix de galle et le tampon de coton que l'on a placé dans la douille du vase A et arrive dans le vase inférieur C. Ce liquide se partage bientôt en deux couches : la couche inférieure, sirupeuse et jaunâtre, est une dissolution aqueuse très-concentrée d'acide tannique; celle surnageante est une dissolution d'acide gallique dans l'éther. On la reverse de nouveau sur la noix de galle, car elle peut lui enlever une nouvelle quantité d'acide tannique.

Après avoir séparé la dissolution sirupeuse d'acide tannique du liquide surnageant, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther pur qui dissout les petites quantités d'acide gallique et de matière extractive qui se trouvent dans l'acide tannique. On sépare l'éther après chaque lavage, et on continue jusqu'à ce que les dernières portions ne se colorent plus ; la dissolution est alors évaporée au bain-marie (1) ; l'éther se dégage à l'état de vapeur et l'acide tannique reste sous forme d'une matière jaune, très-brillante, ayant l'apparence de la gomme.

On peut préparer l'acide tannique par un grand nombre de procédés ; mais celui que nous venons de décrire est le seul qui donne cet acide dans son plus grand état de pureté.

L'acide tannique est très-soluble dans l'eau ; la dissolution a une saveur fortement astringente ; elle rougit la teinture de tournesol et décompose les carbonates. Cet acide est précipité de ses dissolutions aqueuses par les acides minéraux, sous forme de pulpe ; il est aussi précipité par les dissolutions de gélatine et de matières albuminoïdes, ce qui permet de le distinguer de l'acide gallique pur.

L'acide tannique est un réactif très-utile pour les chimistes, à raison de la propriété qu'il possède, de précipiter la plupart des métaux de leurs dissolutions. Comme presque chaque métal forme, avec cet acide, un précipité d'une couleur caractéristique, cette indication est souvent suffisante pour distinguer les divers métaux les uns des autres. Ainsi les sels de sesquioxyde de fer donnent, avec l'acide tannique, un précipité noir bleuâtre ; avec le tartrate d'antimoine, le précipité est blanc.

USAGES.

L'acide tannique pur est rarement employé dans les arts ; mais les substances qui en renferment y sont d'un usage fréquent. Les diverses variétés d'écorces de chêne sont utilisées pour le tannage des peaux, opération qui les rend inaltérables et imperméables à l'humidité. On utilise aussi l'acide tannique qui existe dans les noix de galle et dans un grand nombre de végétaux pour la préparation de l'encre et dans diverses opérations de la teinture.

(1) En évaporant les dissolutions dans un appareil semblable à celui que nous avons représenté pl. 2, fig. 194, on pourrait en recueillir la plus grande partie de l'éther.
E. L.

Tableau des Précipités formés par l'acide tannique dans les sels métalliques.

SELS DE	PRÉCIPITÉS.	COULEUR ET ASPECT.
Potasse.	Soluble.	Blanc incristallisable.
Soude.	idem.	idem.
Lithine.	idem.	idem.
Baryte.	Peu soluble.	Blanc pulvérulent.
Strontiane.	idem.	idem.
Chaux.	idem.	idem.
Magnésie.	idem.	idem.
Aluminium.	Insoluble.	Jaunâtre pulvérulent.
Zirconium.	»	»
Manganèse.	»	»
Fer protoxydé.	»	Noircissant et se formant à l'air.
Fer peroxydé.	Insoluble.	Noir.
Zinc.	»	»
Cadmium.	»	»
Etain.	Insoluble.	Jaunâtre.
Cobalt.	idem.	Blanc jaunâtre.
Nickel.	idem.	Blanc verdâtre.
Arsenic.	Peu sensible.	»
Molybdène.	Insoluble.	Brun foncé.
Chrome.	idem.	Brun.
Vanadium.	»	»
Tungstène.	Insoluble.	Jaune paille.
Colombium.	idem.	Orangé.
Antimoine.	idem.	Blanc jaunâtre.
Titane.	idem.	Rouge de sang.
Tellure.	idem.	Jaune floconneux.
Urane.	idem.	Chocolat.
Cérium.	idem.	Jaunâtre.
Bismuth.	idem.	Orangé.
Plomb.	idem.	Blanc.
Cuivre { protoxydé.	idem.	Olivâtre.
Cuivre { deutoxydé.	idem.	Brun roux.
Mercure.	idem.	Jaune orangé.
Osmium.	idem.	Pourpre devenant bleu.
Platine.	idem.	Vert foncé.
Or.	idem.	Brut, le sel est réduit.
Argent.	idem.	Brun.
Rhodium.	»	»
Palladium.	»	»
Iridium.	»	»

COMBINAISONS DE L'ACIDE TANNIQUE AVEC LES BASES.

TANNATES.

L'acide tannique se combine avec la plupart des bases avec lesquelles il forme des composés salins encore mal définis, connus sous le nom de tannates. Parmi ces composés, un seul est important par ses nombreuses applications : c'est le tannate de sesquioxyde de fer ; il constitue le principe colorant des teintures noires et de notre encre ordinaire.

La potasse, la soude et l'ammoniaque peuvent former avec l'acide tannique des sels solubles dans une grande quantité d'eau. Ceux des autres bases sont, pour la plupart, insolubles dans ce liquide.

TANNATE DE POTASSE.

Il s'obtient en ajoutant une dissolution alcoolique de potasse à une dissolution alcoolique de tannin. On opère exactement de la même manière que pour le gallate.

TANNATE DE SOUDE.

Il se prépare comme le précédent, en substituant la solution alcoolique de soude à celle de potasse.

TANNATE D'AMMONIAQUE.

On le produit en saturant une dissolution concentrée d'acide tannique par de l'ammoniaque. On peut encore l'obtenir en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec à travers une dissolution alcoolique d'acide tannique. On doit opérer comme nous l'avons indiqué pour le gallate d'ammoniaque.

Ce sel est blanc, pulvérulent et très-soluble dans l'eau.

TANNATE DE BARYTE.

On peut le préparer par double décomposition en précipitant une dissolution de tannate de potasse, de soude ou d'ammoniaque par une dissolution de chlorure de baryum.

Ainsi obtenu, il se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, presque insoluble dans l'eau froide.

TANNATE DE CHAUX.

On se procure facilement ce sel en décomposant une dis-

solution d'un tannate alcalin par une dissolution de chlorure de calcium. Ce sel est blanc, pulvérulent, sans saveur, insoluble dans l'eau.

TANNATES DE FER.

L'acide tannique forme deux combinaisons avec le fer, un tannate de protoxyde et un tannate de sesquioxyde.

TANNATE DE PROTOXYDE DE FER.

Ce sel est blanc au moment de sa formation, mais il passe rapidement au bleu en absorbant l'oxygène de l'air. On l'obtient par le mélange des dissolutions très-concentrées de sulfate de protoxyde de fer et d'acide tannique.

TANNATE DE SESQUIOXYDE DE FER.

C'est le plus important de tous les tannates ; il se produit lorsqu'on mélange des sels de fer, au maximum d'oxydation, avec des dissolutions d'acide tannique. Ce composé, qui est d'un noir bleuâtre, est le principe colorant de notre encre usuelle. Comme la fabrication de cette encre constitue une branche d'industrie d'une certaine importance, nous allons décrire les procédés au moyen desquels on peut l'obtenir.

PRÉPARATION DE L'ENCRE USUELLE.

Les matières que l'on emploie ordinairement pour préparer cette encre sont : la noix de galle, le sulfate de fer, la gomme arabique et l'eau. Les proportions suivantes donnent une encre usuelle de très-bonne qualité.

Noix de galle d'Alep..........	2000 gram.
Sulfate de fer.............	1000
Gomme arabique............	1200
Eau de pluie ou de rivière.....	30 litres.

Voici la manière d'opérer : après avoir concassé la noix de galle, on la fait macérer pendant 24 heures dans les 30 litres d'eau ; au bout de ce temps, on transvase le mélange dans une chaudière en cuivre et on le maintient à une température voisine de l'ébullition, l'espace de deux heures environ. On filtre alors à travers une chausse et on ajoute à la solution limpide le sulfate de fer et la gomme arabique qu'on a fait dissoudre séparément dans quelques litres d'eau bouillante. On agite le mélange et on le laisse à l'air dans un vase découvert pendant quelques jours. Cette exposition a pour but de transformer, par l'absorption de l'oxygène de l'air, le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de sesquioxyde,

lequel en se combinant avec l'acide tannique de la noix de galle, constitue le principe colorant de l'encre. On conserve cette encre dans des bouteilles que l'on ferme exactement.

ENCRE INALTÉRABLE, PAR M. ANDRÉ LORMÉ.

Cette encre justifie réellement son nom d'*inaltérable*, car elle est inattaquable par le chlore, les acides et les alcalis. En voici la formule telle que mon frère a bien voulu me la communiquer :

Bablah moulu.	2 kil.	
Sulfate de fer.	1	
Bleu d'indigo soluble en tablettes.	»	50 gram.
Encre de Chine.	»	10
Sel ammoniac.	»	15
Gomme arabique.	»	800
Sucre blanc.	»	200
Eau de pluie ou de rivière. . . .		25 litres.

On fait macérer le bablah dans 20 litres d'eau bouillante que l'on verse sur ledit bablah, dans un vase couvert qui retienne la chaleur. On laisse les choses ainsi pendant 24 heures ; au bout de ce temps, on filtre dans une chausse, puis on ajoute dans la solution le bleu d'indigo, l'encre de Chine, le sel ammoniac, la gomme et le sucre. On agite fréquemment le mélange, et lorsqu'on s'aperçoit que toutes les matières sont dissoutes, on y verse le sulfate de fer qu'on a préalablement fait dissoudre dans les 5 litres d'eau restants. Après avoir brasé le tout pendant quelques minutes, on couvre le vase et on laisse reposer huit jours. Alors on décante l'encre et on la renferme dans des bouteilles de grès pour s'en servir.

Cette encre, dit M. A. Lormé, est d'un beau noir-bleu très-brillant ; elle coule facilement sous la plume, pénètre profondément dans le papier, et possède la propriété très-remarquable d'être complètement inattaquable par les agents chimiques.

SECTION HUITIÈME.

Acide gallique

L'acide gallique peu s'obtenir par divers procédés; nous ne décrirons que ceux auxquels les chimistes semblent s'accorder pour donner la préférence.

Premier procédé.

Il s'exécute de la manière suivante : on réduit en poudre grossière 1 partie de noix de galle ; on verse dessus 8 parties d'eau chaude, et après avoir filtré la liqueur, on l'introduit dans un flacon bouché que l'on remplit aux deux tiers de sa capacité. Au bout de quelques jours, l'acide se précipite au fond du vase sous la forme d'une poudre grisâtre ; on le décante, puis on le presse entre une toile, pour le traiter par l'eau bouillante ; on ajoute ensuite, dans la solution filtrée, de l'albumine, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de précipité ; la liqueur est de nouveau filtrée, et pour la blanchir, on la traite à l'aide de l'ébullition par le charbon animal. L'acide, étant filtré, est évaporé jusqu'à légère pellicule et mis à cristalliser ; si les cristaux ne sont pas assez blancs, on les purifie par une nouvelle cristallisation.

Deuxième procédé.

Ce procédé a été proposé par M. Barruel, chef des travaux chimiques de la Faculté de Médecine de Paris ; il consiste à traiter la noix de galle, réduite en poudre, par l'eau bouillante, et à la laisser infuser pendant vingt-quatre heures, puis à tirer ensuite à clair l'infusion. On traite une seconde fois le résidu par l'eau bouillante ; on réunit les liqueurs que l'on place dans une bassine ; on verse dans cette infusion de l'albumine en dissolution dans l'eau, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de précipité ; on filtre la liqueur pour l'évaporer jusqu'à siccité ; on traite la masse, après l'avoir réduite en poudre, par l'alcool bouillant ; on filtre ; on distille l'alcool pour obtenir la solution en consistance sirupeuse. Dans cet état, on l'abandonne à elle-même ; il s'y dépose une grande quantité de cristaux d'acide gallique. On les sépare des eaux-mères, et comme ils sont toujours colorés, on les purifie par une nouvelle cristallisation, en les traitant par l'eau et par un huitième de leur poids de charbon animal purifié par l'acide chlorhydrique.

Troisième procédé.

On fait infuser pendant vingt-quatre heures 1 kilog. de noix de galle en poudre dans quelques litres d'eau froide ; on décante la liqueur claire, et on verse une nouvelle quantité d'eau froide sur le marc, que l'on épuise complètement par une troisième et quatrième infusion. Toutes les liqueurs étant réunies, on les filtre et on les réduit aux trois quarts

par évaporation; on les sature ensuite exactement avec de la potasse caustique; et lorsqu'elles sont refroidies, on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours, il se forme un dépôt de cristaux bruns d'acide gallique impur. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans 5 à 6 fois leur poids d'eau bouillante. En ajoutant à la solution une petite quantité de noir animal en poudre, on la décolore très-facilement. Ce résultat obtenu, on la filtre et on l'évapore convenablement; l'acide gallique cristallise par le refroidissement.

On peut également obtenir cet acide en précipitant à froid par l'acide sulfurique une solution de tannin ou un extrait concentré de noix de galle préparé par l'eau froide. Le précipité ayant été lavé avec soin, est traité par de l'acide sulfurique étendu de 2 fois son poids d'eau; on fait bouillir le mélange pendant 25 ou 30 minutes, et on l'abandonne au refroidissement; l'acide gallique cristallise. Pour obtenir cet acide parfaitement blanc et pur, on le purifie comme il est dit ci-dessus.

Quatrième procédé.

Ce procédé est le plus usité et le plus avantageux. Voici comment on opère : On prend de la noix de galle bien pulvérisée et on la pétrit avec une petite quantité d'eau, de manière à en former une pâte épaisse. On place cette pâte dans une terrine et on l'abandonne pendant plusieurs mois à une température de 25 à 30 degrés. Sous l'influence combinée de l'eau et de la chaleur, la matière subit une fermentation spontanée par laquelle le tanuin se transforme en acide gallique. Celui-ci forme à la surface de la matière une infinité de petits cristaux blanchâtres que l'on sépare par l'alcool. A cet effet, on dessèche la matière à 35° C. environ, et on la traite par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide gallique et une très-petite quantité de matière extractive ; on filtre la liqueur et on la soumet à une légère évaporation; on la verse ensuite dans une capsule de porcelaine; l'acide gallique cristallise par le refroidissement. Si on évapore la liqueur dans une cornue de verre, on peut recueillir l'alcool qui se dégage à l'état de vapeur.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide gallique est solide, incolore, lorsqu'il est à l'état de pureté. La forme des cristaux n'est pas toujours identique. L'acide qu'on obtient par le refroidissement d'une dissolution bouillante est en longues aiguilles soyeuses, d'un

blanc légèrement jaunâtre. Celui que l'on obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution aqueuse ou alcoolique, est en cristaux prismatiques plus volumineux. L'acide gallique a une saveur légèrement acide et un peu astringente. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; 100 parties de ce liquide n'en dissolvent qu'une partie à la température de + 15° C.; l'eau bouillante en dissout le tiers de son poids, et l'alcool pur, son poids au terme d'ébullition. Mis sur des charbons incandescents, il répand une odeur aromatique désagréable et particulière. Chauffé en vases clos, une partie se sublime, et l'autre se trouve décomposée; par des distillations réitérées, on parvient à décomposer l'acide en totalité. Cet acide peut se combiner avec les bases et donner naissance à des sels désignés sous le nom de *gallates*. Il est composé de :

	Thenard	Berzelius.
Carbone.	49.89.	57.61
Hydrogène. . . .	3.49.	4.70
Oxygène.	46.62.	37.69
	100.00	100.00

L'acide gallique n'est employé que comme réactif.

Les réactifs qui peuvent servir à reconnaître la présence de l'acide gallique, sont les sels de fer. Si, dans une solution dans l'eau d'acide gallique, on ajoute quelques gouttes d'un sel de protoxyde de fer, on obtient un précipité bleu-noir de gallate de fer.

COMBINAISONS DE L'ACIDE GALLIQUE AVEC LES BASES.

GALLATES.

L'étude des gallates est encore incomplète; nous nous bornerons à indiquer la manière dont on peut obtenir les principaux de ces composés, en faisant remarquer qu'ils sont rarement employés à l'état de pureté.

La plupart de ces sels peuvent exister à l'état neutre, acide ou basique; ils sont en général insolubles, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque.

BIGALLATE DE POTASSE.

On le prépare en versant dans une dissolution d'acide gallique, une dissolution alcoolique de potasse, jusqu'au moment

où il se produit des veines de couleur verte à la surface du liquide. Le bigallate de potasse se précipite sous la forme de flocons d'un blanc jaunâtre ; on les recueille sur un filtre et on les lave avec de l'alcool, qui dissout l'excès d'acide gallique dont ils se trouvent imprégnés.

Ainsi préparé, ce sel est blanc ; il ne contient pas d'eau de cristallisation, est complètement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool concentré.

BIGALLATE DE SOUDE.

Il s'obtient comme celui de potasse, en substituant la dissolution alcoolique de soude à celle de potasse. Il cristallise en aiguilles brillantes et incolores, qui sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

BIGALLATE DE BARYTE.

On peut l'obtenir par plusieurs procédés : le plus usité consiste à saturer une dissolution bouillante d'acide gallique par du carbonate de baryte obtenu par précipitation. La liqueur est filtrée, puis soumise à l'évaporation ; elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux de bigallate de potasse que l'on purifie par un lavage à l'alcool. A l'état de pureté, ce sel se présente sous la forme de cristaux incolores ; ces cristaux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et l'éther.

BIGALLATE DE STRONTIANE.

Il se prépare comme le bigallate de baryte, en neutralisant une dissolution bouillante d'acide gallique par le carbonate de strontiane. Il cristallise en aiguilles brillantes et incolores ; il est peu soluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool.

BIGALLATE DE CHAUX.

Son mode de préparation est le même que celui des deux sels précédents. Il est insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau.

GALLATE NEUTRE DE MAGNÉSIE.

Le meilleur mode pour l'obtenir consiste à faire bouillir une dissolution d'acétate de magnésie contenant un grand excès d'acide gallique. Cet acide se combine avec la magnésie pour former un gallate de cette base qui se dépose par le refroidissement de la liqueur. Après l'avoir séparé de la liqueur surnageante, on le traite par l'alcool, qui dissout la

matière colorante extractive et l'excès d'acide gallique non combiné.

Ainsi obtenu, ce sel se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'alcool.

GALLATE NEUTRE DE MANGANÈSE.

Il se prépare en faisant bouillir une dissolution d'acétate de manganèse avec une dissolution d'acide gallique. En filtrant la liqueur convenablement concentrée, elle abandonne, par le refroidissement, des cristaux de gallate de manganèse.

GALLATE BASIQUE DE NICKEL.

On obtient ce sel en traitant une dissolution bouillante d'acide gallique par l'oxyde de nickel hydraté. Il se sépare de la liqueur, par une évaporation convenable, un précipité cristallin d'un vert clair ; ce précipité est le gallate basique de nickel.

GALLATE BASIQUE DE ZINC.

Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'acide gallique dans une dissolution de protochlorure de zinc. En opérant sur des liqueurs suffisamment concentrées, le précipité se dépose rapidement. On peut remplacer l'acide gallique par un gallate alcalin. Ce sel est blanc, pulvérulent et insoluble dans l'alcool.

GALLATE NEUTRE DE COBALT.

Ce sel se produit lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acétate de cobalt avec un excès d'acide gallique. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à forte consistance pour la faire cristalliser.

Ce gallate est de couleur rougeâtre.

GALLATE BASIQUE D'ÉTAIN.

On le produit en versant une dissolution d'acide gallique dans une dissolution de protochlorure d'étain (sel d'étain) préalablement neutralisée par de l'ammoniaque. Ainsi obtenu, ce sel se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline.

GALLATE NEUTRE DE PLOMB.

Ce sel se produit lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acétate de plomb dans une dissolution bouillante d'acide gallique. Le gallate de plomb formé se dépose sous la forme d'une poudre blanche.

GALLATE D'AMMONIAQUE.

On peut l'obtenir en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec à travers une dissolution d'acide gallique dans l'alcool absolu. Lorsque la saturation est complète, on sépare la liqueur surnageante, et on lave le gallate avec de l'alcool pour éliminer l'excès d'ammoniaque. Pour avoir ce sel complètement pur, on le dissout dans une petite quantité d'eau bouillante pour faire cristalliser.

Ce sel cristallise en petites aiguilles très-déliées, d'un vert clair.

SECTION NEUVIÈME.

Acide pyrogallique et métagallique.

Si l'on chauffe l'acide gallique à une température de + 185° à + 190°, il se convertit en acide carbonique qui se dégage, et en acide pyrogallique qui se sublime dans la partie supérieure de la cornue, sous forme d'aiguilles d'un blanc éclatant. Si on dépasse le degré de chaleur que nous venons d'indiquer et qu'on l'élève à 250° environ, on obtiendra un nouvel acide non volatil et qui forme le résidu de la cornue, c'est l'acide *métagallique*.

L'acide pyrogallique est soluble dans l'eau ; il ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte, de strontiane. La potasse, la soude et l'ammoniaque produisent des sels très-solubles. Les sels de fer au maximum sont ramenés au minimum par leur mélange avec l'acide pyrogallique.

La composition de cet acide est de :

Carbone.	57.61
Hydrogène.	4.70
Oxygène.	37.69
	100.00

L'acide métagallique, obtenu comme nous venons de l'indiquer, est sous forme d'une masse noire, brillante, sans odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse, la soude ou l'ammoniaque, et forme des sels qui ont la propriété de précipiter en noir les sels de manganèse, de baryte, de strontiane, de chaux, de zinc, de fer, de plomb, de cuivre et d'argent. Il est formé de :

Carbone.	72.86
Hydrogène.	3.18
Oxygène.	23.96
	100.00

SECTION DIXIÈME.

Acide ellagique.

Cet acide, découvert pour la première fois par M. Chevreuil, en 1815, s'extrait du dépôt qui s'est formé dans la solution de noix de galle renfermée dans un vase clos. Lorsque l'on traite ce dépôt par l'eau, l'acide gallique s'y dissout, et l'acide ellagique, qui est insoluble, reste sur le filtre. On fait chauffer ce résidu avec un léger excès de potasse étendue d'eau. Il se forme un sel soluble que l'on abandonne à l'action de l'air pendant plusieurs jours. L'acide carbonique contenu dans l'air se trouve absorbé par la potasse en excès, et l'on voit se déposer dans le fond du vase un précipité nacré d'*ellagate de potasse*. On recueille ce précipité sur un filtre, puis on le lave jusqu'à ce que l'eau en sorte incolore. On le détache du filtre pour le délayer dans l'eau et y verser un petit excès d'acide chlorhydrique étendu d'eau ; celui-ci s'empare de la potasse et laisse l'acide ellagique sous la forme d'une poudre blanche insoluble ; on le lave et on le fait sécher.

On peut, au lieu d'abandonner la solution à l'action de l'air, y faire passer un courant d'acide carbonique. Cet acide n'est d'aucun usage ; mais comme il est facile de l'obtenir lors de la préparation de l'acide gallique par le premier procédé, nous avons pensé qu'il était nécessaire de décrire sa préparation.

SECTION ONZIÈME.

Acide méconique.

L'acide méconique se retire de l'extrait de suc de pavots (opium), où il existe en partie libre, et en partie combiné avec la morphine. Pour l'extraire, on fait une solution aqueuse d'opium, et après l'avoir filtrée, on y verse un léger excès de chlorure de calcium lui-même en solution. Il se produit du chlorhydrate de morphine et de codéine soluble, et un précipité plus ou moins coloré de méconate et sulfate de chaux. Ce précipité est recueilli sur un filtre, puis lavé d'abord avec de l'eau, et ensuite avec de l'alcool bouillant.

On le délaie ensuite avec 9 fois son poids d'eau presque bouillante, puis on y verse assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre la chaux du méconate. La solution est filtrée, et par le refroidissement, il se forme des cristaux de méconate

acide de chaux. Ces cristaux sont recueillis sur un filtre, puis comprimés entre des feuilles de papier. On les fait ensuite dissoudre dans une suffisante quantité d'eau chaude chargée de 50 grammes d'acide chlorhydrique ; on maintient la liqueur à une température de 80 à 90 degrés, en ayant le soin de ne point dépasser ce terme. La solution étant complète, il se forme, par le refroidissement, des cristaux aiguillés d'acide méconique sensiblement pur. Pour les avoir dans un état parfait de pureté, il faut les dissoudre et les traiter de nouveau par l'acide. On peut également préparer cet acide, en traitant directement le suc d'opium impur par la potasse : il se forme du méconate de potasse ; la liqueur évaporée abandonne ce dernier sel, qu'on purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante, pour le faire cristalliser. Pour en extraire l'acide méconique, on le décompose par l'acide chlorhydrique, après l'avoir dissous dans 5 à 6 fois son poids d'eau chaude. L'acide méconique cristallise par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide méconique se présente sous la forme de belles écailles blanches et nacrées ; il est soluble dans quatre fois son poids d'eau bouillante, mais il se décompose quand on le fait bouillir avec ce liquide. Sa saveur est acide, et sa dissolution rougit légèrement la teinture de tournesol. Une des propriétés les plus remarquables de cet acide, est celle qu'il possède, de produire une belle coloration rouge avec les sels de sesquioxyde de fer. L'azotate d'argent donne un précipité d'un beau jaune, avec une dissolution de méconate d'ammoniaque. La composition de l'acide méconique, suivant Liebig, est de :

Carbone.	42.460
Hydrogène.	1.979
Oxygène.	55.561
	100.000

L'acide méconique se transforme en acide *coménique*, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

SECTION DOUZIÈME.

Acide croconique.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on fait digérer le croconate de potasse dans un mélange d'alcool anhydre qui,

primitivement, a été lui-même mélangé avec de l'acide sulfurique d'une densité de 1,78, en ayant toutefois la précaution de l'employer en quantité telle que tout le sel de potasse ne soit point décomposé. Ce mélange est ensuite exposé à une douce chaleur pendant plusieurs heures; et pour s'assurer que la décomposition du sel est bien exacte, et qu'il ne reste point d'acide sulfurique dans la liqueur, on l'essaie avec le chlorure de baryum, en laissant tomber une goutte de la solution alcoolique dans le sel de baryte étendu d'eau : si l'opération est terminée, il ne peut s'y former de précipité; dans le cas contraire, il faudrait prolonger le contact.

La liqueur, ne précipitant plus le sel de baryte, est filtrée, et, par l'évaporation spontanée, on obtient une poudre jaunâtre : cette poudre est dissoute dans l'eau, et par la concentration, on obtient des cristaux qui sont d'une couleur jaunâtre et ont la forme de prismes déliés. Ainsi obtenu, il est d'une couleur jaune, sans odeur; sa saveur est acide et astringente, il rougit fortement le tournesol. Exposé à une température de 100 degrés, il ne se décompose pas; mais à un degré plus élevé, cet acide se transforme en acide carbonique et en charbon.

L'acide croconique est formé de :

Carbone................	48.86
Oxygène................	51.14
	100.00

Il peut s'unir aux bases salifiables et former des sels plus ou moins solubles, suivant la nature de la base. Un seul a été examiné avec soin, c'est celui de potasse.

CROCONATE DE POTASSE.

Ce sel est un produit inévitable, lorsque l'on extrait le potassium par la réaction du charbon sur le carbonate de potasse. A la suite du récipient dans lequel doit se condenser le potassium, on établit un tube de communication avec un ballon en verre : il s'y dépose une substance grise et floconneuse; après l'avoir dissoute dans de l'eau, on filtre pour la séparer d'une matière rouge insoluble. La solution, qui est d'une couleur jaunâtre, est évaporée, et, par le refroidissement, elle abandonne des cristaux de croconate de potasse que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Ainsi obtenu, il présente des cristaux aiguillés, transparents et d'une couleur jaune. Sa saveur est analogue à celle du nitre. Il est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau

froide, et complètement insoluble dans l'alcool anhydre. Exposé à une douce chaleur, le sel perd son eau de cristallisation; mais, à une température élevée, il prend feu, et l'ignition se communique à toute la masse : on obtient pour résidu du charbon et du carbonate de potasse.

Le croconate de potasse précipite les dissolutions métalliques de la manière suivante :

Sels de fer protoxydé, en brun jaunâtre.

Sels de fer peroxydé, en brun noirâtre.

Sels de protoxyde d'étain, de mercure, de plomb, de bismuth et d'argent, en jaune plus ou moins orangé.

Sel de cuivre, avec le sulfate il se forme des cristaux grenus d'un jaune orangé; il faut un certain temps pour qu'ils puissent se former.

Les sels de magnésie, d'alumine, de zinc, de manganèse, de cobalt, d'urane, ne sont point précipités.

Le croconate de potasse a la propriété de réduire la dissolution d'or.

SECTION TREIZIEME.

Acide camphorique.

PRÉPARATION.

Cet acide se produit lorsqu'on traite le camphre par l'acide azotique, sous l'influence de la chaleur. Pour le préparer, on introduit dans une cornue tubulée A, placée sur un bain de sable et munie d'une allonge B et d'un récipient C, pl. 12, fig. 112, 1 partie de camphre avec 12 parties d'acide azotique à 28° Baumé : on ne verse d'abord que la moitié de l'acide, puis on chauffe lentement pour déterminer la réaction; on distille ensuite les 3/4 de l'acide azotique employé; il se sublime une grande quantité de camphre, qui se condense dans l'allonge et le récipient : on l'introduit de nouveau dans la cornue, avec l'autre moitié de l'acide azotique restant, puis on procède à la distillation, en retirant les 3/4 de la seconde dose. On verse le liquide de la cornue dans une capsule de porcelaine; par le refroidissement, l'acide camphorique se dépose en cristaux. On décante les eaux-mères, que l'on fait évaporer, pour en obtenir une nouvelle quantité d'acide. Les acides de première et de seconde cristallisation, sont mis à égoutter dans un entonnoir de verre : on les purifie ensuite par des dissolutions et des cristallisations successives. On peut également purifier l'a-

cide brut, en le dissolvant dans une dissolution de carbonate de potasse. On sature ensuite cette base par l'acide azotique, et l'acide camphorique cristallise, par le refroidissement de la liqueur; on le lave avec une petite quantité d'eau froide, et on le fait sécher.

1 kilog. de camphre raffiné fournit 400 grammes d'acide camphorique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide camphorique est solide, d'un blanc de neige; ses cristaux ont la forme d'un parallélipipède, quelquefois ils affectent la forme de plume, et ressemblent à ceux de chlorhydrate d'ammoniaque; sa saveur est légèrement acide et amère; il rougit la teinture de tournesol, et son odeur a beaucoup d'analogie avec celle du safran. Il est peu soluble dans l'eau froide; 100 parties de ce liquide en dissolvent 1 à la température de 10° centigrades, et 100 d'eau bouillante, 9 parties. Il est très-soluble dans l'alcool à la température ordinaire : ce véhicule en dissout plus que son poids. L'alcool bouillant le dissout en toutes proportions.

M. Liebig a trouvé que l'acide camphorique était formé de :

Carbone..	56.167
Oxygène..	36.852
Hydrogène..	6.981
	100.000

Il se combine facilement aux bases, et forme des sels que nous passerons sous silence, parce qu'ils ne sont d'aucun usage. Par la même raison, nous nous abstiendrons de parler de l'acide *campholique*, autre combinaison qui dérive du camphre.

SECTION QUATORZIÈME.

Acide pectique.

L'acide pectique fut entrevu par M. Payen, et étudié par Braconnot, à qui l'on est redevable du procédé d'extraction. D'après ce chimiste, on doit opérer de la manière suivante: on prend des carottes et on les réduit en pulpe au moyen d'une râpe; on en exprime le suc, et le marc ou matière pulpeuse est lavé avec de l'eau de pluie jusqu'à ce qu'elle n'entraîne plus de matière colorante. Le marc qui retient l'acide pectique est délayé dans de l'eau, à laquelle on ajoute une

solution de carbonate de soude en quantité suffisante pour que la solution conserve un léger excès d'alcali. Le mélange est soumis à l'ébullition pendant un quart-d'heure, ou mieux jusqu'à ce que la liqueur, prise en petite quantité, et saturée par un acide, se coagule entièrement. On filtre alors à travers une toile et le résidu est lavé dans de l'eau pure. La masse, avant qu'elle soit refroidie, est traitée par du chlorure de calcium, il en résulte un pectate de chaux insoluble. Après l'avoir rassemblée sur une toile, on la lave convenablement. Le pectate de chaux est ensuite mis à bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et une certaine quantité d'amidon; l'acide pectique se sépare, il ne reste plus qu'à le recueillir sur une toile et à le laver avec de l'eau pure.

Lorsqu'on veut obtenir cet acide à l'état de pureté, on le redissout dans l'ammoniaque : on fait bouillir la dissolution quelques minutes et on y ajoute une petite quantité de sous-acétate de plomb. Ce sel précipite la matière albumineuse qui se trouve unie à l'acide pectique : on sépare le précipité par le filtre, et l'on verse dans la liqueur de l'acide chlorhydrique qui précipite l'acide pectique. On purifie cet acide par plusieurs lavages à l'eau froide et on le fait sécher.

Si jamais l'acide pectique devenait l'objet d'une fabrication importante, on pourrait l'extraire avec infiniment d'avantage de la pulpe de betterave. Cette matière qui constitue un résidu abondant et de très-peu de valeur, est très-riche en pectine. La transformation de cette substance en acide pectique peut s'effectuer par les procédés ordinaires.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide pectique obtenu par le procédé que nous venons de décrire est sous forme d'une gelée incolore, sans odeur; il rougit la teinture de tournesol; il est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante (1); mais il se dissout facilement dans les dissolutions de potasse, de soude, et dans l'ammoniaque. Jusqu'ici, cet acide n'a reçu aucune application dans les arts.

(1) Des expériences récentes ont prouvé que lorsqu'on soumet l'acide pectique à une ébullition prolongée dans l'eau, il s'y dissout entièrement; mais la dissolution n'est pas simple, car l'acide pectique se transforme en un nouvel acide auquel les chimistes ont donné le nom d'*acide parapectique*. Les pectates éprouvent une transformation analogue, sous l'influence d'une température de + 150 à + 160 deg. C. L'acide passe à l'état d'acide parapectique, qui s'unit aux bases pour former des parapectates. E. L.

COMBINAISONS DE L'ACIDE PECTIQUE AVEC LES BASES.

PECTATES.

L'acide pectique s'unit à toutes les bases, et dégage l'acide carbonique des bases alcalines par l'intermède de l'eau et d'une légère chaleur. Parmi les pectates, trois seulement sont solubles, les pectates de soude, de potasse et d'ammoniaque.

Pour obtenir les pectates de soude ou de potasse, on sature l'acide par l'une de ces deux bases, puis on y verse une solution aqueuse alcoolique qui dissout l'excès de base, et une portion de la matière colorante. Le pectate reste sous la forme d'une gelée transparente qu'on lave sur un linge avec de l'alcool étendu d'eau; puis, après l'avoir exprimé, on le fait sécher; traité par l'eau, le sel se gonfle d'abord, puis s'y dissout. Les pectates insolubles sont obtenus par double décomposition.

On connaît encore plusieurs combinaisons acides qui dérivent de la pectine. Leur étude encore incomplète et le peu d'importance qu'elles présentent nous les feront passer sous silence.

SECTION QUINZIÈME.

Acide succinique et huile de succin.

L'acide succinique existe tout formé dans le succin qu'on appelle aussi ambre jaune. Cette matière, qui est d'origine organique, se rencontre abondamment dans les sables d'alluvion de la mer Baltique. Sa composition est fort complexe; lorsqu'on la distille en vase clos, elle produit de l'acide succinique et de l'huile de succin. L'appareil dont on se sert habituellement dans les fabriques est représenté pl. 14, fig. 246. Il se compose d'une cornue en grès lutée A, à laquelle on adapte une allonge B, dont l'extrémité se rend dans un ballon tubulé C, communiquant avec un deuxième ballon D qui se rend dans un troisième E; à la tubulure de ce ballon, on adapte un tube de Welter F, dont l'extrémité plonge dans une éprouvette J, contenant de l'eau. Les diverses parties de cet appareil sont ajustées avec des bouchons, et ensuite lutées avec le lut gras ou avec celui de farine de lin. Les tubulures des ballons sont fermées avec des bouchons en liège.

OPÉRATION.

On introduit dans la cornue du succin en quantité suffisante pour ne la remplir qu'aux deux tiers de sa capacité; on la place ensuite dans un fourneau à réverbère, puis on adapte les diverses parties de l'appareil et on les lute. Celui-ci étant disposé, on met le feu sous la cornue, en ayant le soin de le mener lentement au commencement de l'opération, et de l'augmenter graduellement. Il passe d'abord un phlegme insipide, et de l'acide acétique (suivant Scheele), l'acide succinique se volatilise ensuite, et vers la fin de l'opération, il passe une huile brune épaisse, très-acide, parce qu'elle se trouve mêlée à de l'acide succinique qu'elle tient en suspension.

Dans la conduite de cette opération, il faut avoir attention que l'huile ne distille que goutte à goutte, et vers la fin de l'opération, on voit apparaître d'épaisses vapeurs blanches. Si ces vapeurs se forment en grande quantité, il faut alors ralentir le feu; sans cette précaution, la matière se boursouffle, et peut passer dans les récipients. L'opération est terminée lorsqu'en augmentant le feu, il ne se dégage plus de vapeurs. On laisse refroidir la cornue, puis on délute l'appareil pour en retirer l'huile et l'acide. Comme ce dernier se trouve sous forme de cristaux, principalement dans le col de l'allonge et dans le premier ballon, on ne le mêle pas avec les produits renfermés dans les autres vases. Pour le séparer de l'huile, on décante celle qui surnage les cristaux pour placer ceux-ci à égoutter dans un entonnoir. Afin d'extraire celui qui se trouve contenu dans l'huile, on la traite par l'eau bouillante dans un vase profond et étroit. Par le repos, l'eau et l'huile se séparent et forment deux couches distinctes : l'eau chargée d'une grande partie de l'acide occupe celle inférieure, et l'huile nage à la surface. On sépare la première à l'aide d'un siphon que l'on fait plonger au fond du vase. On fait subir à cette huile deux autres lavages en opérant de la même manière. Afin de s'assurer si cette huile est entièrement séparée de l'acide, on l'agite avec de la teinture de tournesol : si ce liquide n'éprouve aucun changement, le nombre de lavages a été suffisant; dans le cas contraire, il faut lui en faire subir de nouveaux. Le vase contenant l'huile est abandonné pendant plusieurs jours pour faciliter la séparation de l'eau.

Les liqueurs acides dans lesquelles on a fait dissoudre l'acide mis précédemment à égoutter sur l'entonnoir, étant également reposées, en ayant toutefois la précaution d'y in-

troduire, avant le repos, un siphon à double branche, pour éviter de mêler les deux couches en l'y introduisant, sont décantées et mises à bouillir avec du charbon animal lavé par l'acide chlorhydrique, puis filtrées à travers un papier. Cette opération a pour but de blanchir la liqueur, et de la séparer en partie de l'huile qui se trouve avec l'acide (1). Les liqueurs ainsi purifiées, sont ensuite évaporées jusqu'à légère pellicule et, dans cet état, mises à cristalliser. Les eaux-mères sont décantées, puis évaporées de nouveau pour en obtenir des cristaux; on procède ainsi jusqu'à ce qu'elles refusent d'en fournir : l'acide étant égoutté et séché, est d'une couleur jaune et il a une odeur d'huile de succin. Pour faire disparaître l'une et l'autre, on le met en digestion dans de l'acide azotique qui a la propriété de décomposer la matière huileuse avec laquelle il se trouve mêlé. On le traite de nouveau par le charbon animal, pour le faire cristalliser ensuite.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide succinique ainsi préparé est incolore, transparent, sans odeur, celui du commerce en a une légère ; sa saveur est faiblement acide ; il rougit la teinture de tournesol. Il cristallise en tables ou en prismes triangulaires. Exposé à l'action de la chaleur, il fond à + 185° C. et se sublime à une température inférieure à son point de fusion. Il est peu soluble dans l'eau. A la température de + 10° centigrades, il faut 96 parties de ce liquide pour en dissoudre 1 d'acide; à + 12° C., 24 parties d'eau suffisent, et 2 seulement à + 100° centigrades. 100 parties d'alcool bouillant en dissolvent 73,75. Les acides sulfurique et azotique peuvent le dissoudre sans le décomposer. L'acide chlorhydrique n'a que peu d'action sur lui : mais si l'on chauffe, le mélange se coagule et prend la consistance d'une gelée.

Soumis à l'action de la chaleur, dans un vase clos, l'acide succinique fond, se sublime, et vient se condenser à la partie supérieure du vase : une portion se trouve décomposée, et il reste du charbon dans le vase. Il est formé, d'après Berzelius, de :

Hydrogène.	4.23
Carbone..	47.99
Oxygène.	47.78
	100.00

(1) Dans quelques fabriques, on sature cette liqueur de chlore pour détruire les substances étrangères qui s'y trouvent; ensuite on l'évapore pour faire cristalliser l'acide succinique, qu'on purifie quelquefois par une nouvelle cristallisation.

E. L.

USAGES.

Cet acide est employé comme réactif pour séparer le fer; mais alors il faut qu'il soit combiné avec un alcali, et que le fer soit à l'état de peroxyde; cette opération consiste à verser dans la solution de fer protoxydée un peu d'acide azotique et à neutraliser, autant que possible, la dissolution par l'ammoniaque. Le succinate d'ammoniaque précipite le fer sous forme de flocons rouges, qui sont une combinaison d'acide succinique et de peroxyde de fer. On recueille ce précipité sur un filtre, on le lave, on le sèche à la température de l'eau bouillante; on en prend le poids. 100 parties de ce précipité contiennent 44,4445 de peroxyde de fer, et 55,5555 d'acide succinique.

COMBINAISONS DE L'ACIDE SUCCINIQUE AVEC LES BASES.

SUCCINATES.

Ces sels sont peu importants et encore imparfaitement connus; nous nous bornerons à parler des succinates de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui sont les seuls dont on fait quelquefois usage dans les laboratoires.

SUCCINATE DE POTASSE.

Ce sel s'obtient en saturant directement l'acide succinique par la potasse ou par le carbonate de cette base, et en laissant évaporer spontanément la solution, pour en obtenir des cristaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Il cristallise en prismes à quatre pans; sa saveur est amère et un peu salée : il est déliquescent, et par conséquent, très-soluble dans l'eau. La chaleur le décompose complètement.

SUCCINATE DE SOUDE.

On peut l'obtenir comme le précédent, en substituant la soude ou son carbonate à la potasse. Il est incolore, transparent, et cristallise en prismes à quatre pans. Sa saveur est amère; il est moins soluble dans l'eau que le chlorure de sodium. Exposé à l'action de l'air, il n'entre pas en déliquescence. Il est composé de :

Soude	23.765
Acide succinique	36.523
Eau	39.712
	100.000

SUCCINATE D'AMMONIAQUE.

On peut se procurer facilement ce sel en saturant une dissolution d'acide succinique, par l'ammoniaque ou son carbonate. Par l'évaporation spontanée de la liqueur, le succinate d'ammoniaque fournit des cristaux aiguillés. Ce sel a une saveur fraîche et amère, et peut se sublimer sans altération.

USAGES.

Le succinate neutre d'ammoniaque est employé dans les analyses pour séparer le fer de ses dissolutions; comme nous l'avons vu précédemment, cet effet ne se produit que lorsque le fer est au maximum d'oxydation, et que les liqueurs sont parfaitement neutres; avec des liqueurs acides, le succinate de fer resterait en dissolution.

PURIFICATION DE L'HUILE DE SUCCIN.

L'huile de succin étant séparée de l'eau par le repos (1), on introduit le produit de la décantation dans une cornue en verre A, placée au bain de sable, pl. 12, fig. 212. Au col de la cornue, on adapte une allonge B qui communique avec un ballon C, que l'on place sur un valet dans une terrine; puis on ajuste les différentes pièces à l'aide de bouchons et de lut; on place ensuite à la tubulure du ballon un tube de Welter, et l'on procède à la distillation. Pour faciliter la condensation du produit, on recouvre le ballon d'un linge mouillé, dont on renouvelle l'eau en l'arrosant de temps en temps, pour éviter que celui-ci ne se soulève, lorsque la terrine se remplit d'eau; on attache à la tubulure du ballon une ficelle qui vient ensuite entourer le col, et descend au-dessous, afin d'y attacher un corps pesant, comme l'indique la pl. 12, fig. 212. Il est essentiel d'arrêter l'opération lorsque l'on a distillé les 9/10 du produit; car, sans cette précaution, on obtient une huile épaisse et fortement colorée. On démonte l'appareil pour en retirer l'huile que l'on filtre à travers le charbon animal, et on la renferme dans des flacons bouchés.

USAGES.

Cette huile est employée dans les pharmacies.

(1) Nous avons déjà parlé de sa préparation à la page 114.

SECTION SEIZIÈME.

Acide benzoïque.

Cet acide existe tout formé dans quelques résines; il se forme aussi par la réaction de la potasse sur l'essence d'amandes amères, mais on l'extrait ordinairement de la résine de benjoin. Nous décrirons les principaux procédés à l'aide desquels on peut l'obtenir.

Premier procédé.

On prend 15 kilog. de benjoin le plus larmeux possible, et après l'avoir réduit en poudre, on le fait bouillir avec 4kil.500 de chaux vive, dans une chaudière en fonte contenant 200 kilog. d'eau, et il faut avoir la précaution de n'y introduire le benjoin par portion, qu'après y avoir mis la chaux; on entretient l'ébullition pendant deux heures, ayant le soin de remuer avec une spatule, afin de rendre le contact des deux substances plus parfait, et d'éviter que la matière ne s'attache au fond. Comme l'ébullition est susceptible de faire monter le mélange, on doit tenir auprès du fourneau un vase contenant de l'eau froide afin d'en verser dans la chaudière et faire tomber le bouillon si l'inconvénient que nous venons de signaler avait lieu. On laisse ensuite reposer la liqueur, et lorsqu'elle est suffisamment éclaircie, on la décante; on fait trois autres décoctions avec le résidu, en ajoutant à chaque fois 1 kilog. de chaux vive; on réunit ensuite toutes les liqueurs pour les évaporer jusqu'à pellicule, et après les avoir laissées refroidir, on précipite l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que celui-ci soit en léger excès, ce dont il est facile de s'assurer en filtrant une petite quantité de mélange pour y verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur; si cet acide se trouve en quantité suffisante, il ne doit se manifester aucun changement. Le précipité que l'on obtient, et qui est formé d'acide benzoïque, est mis sur des toiles à égoutter, puis soumis à l'action d'une presse afin d'enlever le liquide qu'il peut retenir, et le débarrasser de l'acide chlorhydrique qu'il contient; on le délaie dans une petite quantité d'eau, et après l'avoir mis de nouveau à égoutter et à la presse, on le fait sécher sur des claies dans une étuve. Ce précipité, ou cet acide impur, doit peser 3kil.500.

Cet acide, que nous désignons sous le nom d'*acide brut*,

est purifié par la sublimation. L'appareil employé pour cette opération est formé de deux vases A et B. Le vase A est une capsule en grès ou en fonte, de 46 centimètres de diamètre, sur 10 de profondeur. Le vase B est un cylindre de grès qui recouvre la capsule, comme l'indique la pl. 14, fig. 249. Il est percé à sa partie supérieure d'un trou de 5 millimètres de diamètre environ, lequel sert à donner issue aux vapeurs et à reconnaître l'état de la sublimation dans l'intérieur de cet appareil, qui est disposé sur un bain de sable, comme l'indique la pl. 14, fig. 249. On place dans la capsule 500 grammes de la matière à sublimer; après l'avoir recouverte avec le cylindre, on lute la jonction avec des bandes de papier, et l'espace compris entre le bord de la chaudière et celui de la capsule est luté avec de la terre à four. Toutes ces dispositions étant terminées, on chauffe le bain de sable assez fortement pour que la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique puissent s'échapper par l'ouverture supérieure. L'acide benzoïque qui se sublime, fond ensuite et y forme une couche plus ou moins épaisse. Pour la conduite du feu, que l'on soutient pendant deux heures environ, on se guide sur la température du cylindre B, qui doit être telle qu'on ne puisse plus y endurer la main, sans cependant outrepasser de beaucoup ce terme. On laisse ensuite refroidir l'appareil, puis on le délute. L'acide sublimé est en partie fondu et en partie comme neigeux; on le détache pour le remettre dans la capsule et procéder à une nouvelle sublimation : pour se guider dans cette opération, on introduit par l'ouverture supérieure de l'appareil un petit cône en papier, dont la pointe entre de 3 à 4 centimètres dans l'intérieur; on le retire de temps à autre pour s'assurer si l'acide qui s'y attache n'éprouve pas un commencement de fusion, auquel cas il faut de suite donner du jour entre le bain de sable et la capsule et retirer le feu. On enlève ensuite avec soin les cristaux qui sont sublimés, et on les renferme dans des bocaux. La matière restant dans le fond de la capsule est détachée et pulvérisée pour procéder à de nouvelles sublimations que l'on répète jusqu'à ce que cette matière ne fournisse plus de cristaux; alors on la retire pour la remplacer par de nouvelle. Les 3kil.500 d'acide brut fournissent 1kil.750 d'acide benzoïque sublimé.

La durée moyenne de l'opération est de 4 heures environ.

La beauté et la pureté du produit dépendent de la lenteur avec laquelle on le sublime.

Le résidu de ces diverses sublimations est réduit en poudre et traité de la même manière que le benjoin, par la

moitié de son poids de chaux. On obtient 1 kil.500 d'acide brut qui, sublimé, fournit 750 grammes d'acide benzoïque ; ce qui, en totalité, donne en acide sublimé 2 kil.250.

THÉORIE.

L'acide benzoïque existant tout formé dans le benjoin, les divers phénomènes qui se passent dans cette opération se réduisent, 1° à la saturation de cet acide par la chaux pour former du benzoate de chaux soluble ; 2° à la décomposition de ce sel par l'acide chlorhydrique, qui s'empare de la chaux et met l'acide à l'état de liberté ; 3° à la sublimation de cet acide.

Nota. On peut extraire directement l'acide benzoïque du benjoin, par une simple sublimation. On emploie, pour cette opération, l'appareil que nous avons précédemment décrit. On place du benjoin concassé dans la capsule A, fig. 249, que l'on recouvre du cylindre B ; après avoir luté la jonction des deux vases, on chauffe la capsule dans un bain de sable pendant quelques heures.

Ce procédé est peu usité, car en opérant dans les meilleures conditions, on n'obtient de 1 kilog. de benjoin, que 50 grammes d'acide benzoïque.

Deuxième procédé.

Il consiste à mêler une partie de benjoin réduit en poudre, avec une demi-partie de charbon végétal également en poudre ; on délaie ensuite le mélange dans 12 parties d'eau, on y ajoute 1 partie 1/2 de carbonate de soude, puis on porte le mélange à l'ébullition : on décante la liqueur, on lave le résidu à l'eau, on réunit les liqueurs pour les porter à un degré de chaleur voisin de l'ébullition, et lorsqu'elles ont atteint ce terme, on les filtre au charbon animal. Lorsque toute la liqueur est filtrée, on la porte de nouveau à l'ébullition, puis on y verse de l'acide sulfurique en léger excès. L'acide benzoïque étant peu soluble à froid, se sépare par le refroidissement : on jette ensuite le tout sur une toile : l'acide benzoïque reste dessus, et le sulfate de soude reste en solution dans l'eau. On lave à l'eau froide cet acide, puis on le fait sécher après l'avoir laissé égoutter convenablement. Ainsi préparé, l'acide benzoïque est cristallisé et très-blanc ; il possède, en outre, une odeur aromatique très-agréable. Dans cet état, on le désigne dans le commerce sous le nom d'acide benzoïque d'Allemagne.

Troisième procédé.

M. Hatchett a observé qu'en faisant digérer du benjoin dans de l'acide sulfurique, et exposant le tout dans un vase sublimatoire, on pouvait obtenir une grande quantité d'acide benzoïque en beaux cristaux; résultat dont M. Cluzel, pharmacien, a fait l'application pour extraire de l'acide benzoïque, des résidus provenant des opérations précédentes.

Quatrième procédé.

Ce procédé, dû à M. Liebig, produit de l'acide benzoïque très-pur. Voici comment ce chimiste conseille d'opérer : On fait dissoudre la résine de benjoin en poudre, dans deux fois son poids d'alcool à 85° centésimaux et on chauffe légèrement sur un bain de sable; au bout de quelques heures, on sature l'acide benzoïque par une dissolution de carbonate de soude cristallisé; on y ajoute ensuite un volume d'alcool égal à celui déjà employé. On filtre et on soumet le liquide à une distillation ménagée dans un appareil semblable à celui que nous avons représenté, pl. 11, fig. 194. On peut ainsi recueillir la plus grande partie de l'alcool. Le benzoate de soude se trouve en dissolution dans le liquide qui reste dans la cornue; on décante cette dissolution et on la décompose par de l'acide sulfurique étendu et en léger excès; il se forme du sulfate de soude qui reste en dissolution; et l'acide benzoïque, devenu libre, se précipite par le refroidissement de la liqueur; on le recueille sur un filtre et on le lave à diverses reprises avec de petites quantités d'eau distillée froide. On peut l'obtenir en belles aiguilles incolores, en le sublimant dans l'appareil que nous avons déjà décrit.

Par ce procédé, 1 kilog. de benjoin produit 160 grammes d'acide benzoïque purifié.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide benzoïque est solide, incolore et inodore lorsqu'il est complètement pur. Celui qu'on trouve dans le commerce a une odeur aromatique due à une petite quantité d'huile aromatique dont on peut cependant le débarrasser. Sa saveur est à peine acide; il rougit faiblement le tournesol. Sa pesanteur spécique est de 0,657. Lorsque cet acide a été obtenu par sublimation, il se présente sous la forme de longues aiguilles très-déliées, ductiles, ayant un aspect brillant satiné. S'il a été préparé par précipitation, il est sous forme d'une poudre grenue, comme cristalline.

Mis sur des charbons incandescents, il répand d'épaisses fumées blanches qui provoquent la toux. Il fond à + 120° centésimaux, et se volatilise à une température inférieure à + 200° centésimaux. Lorsqu'on le chauffe en vase clos, une grande partie se sublime, et une autre se décompose en donnant naissance à de l'huile et à une grande quantité d'hydrogène carboné. Il est peu soluble dans l'eau; une partie de cet acide en exige 200 d'eau froide et 24,25 environ d'eau bouillante. Les acides sulfurique, azotique et sulfureux dissolvent l'acide benzoïque. En étendant la solution d'eau, l'acide benzoïque s'en sépare et vient se rassembler à la surface sans avoir éprouvé d'altération. Les acides chlorhydrique et phosphorique ne le dissolvent point. L'acide acétique le dissout à l'aide de la chaleur, mais il cristallise par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool, dont il peut être précipité par une addition d'eau. L'alcool bouillant en dissout à peu près son poids, et 100 parties d'alcool absolu n'en dissolvent que 56 parties : il est soluble aussi dans l'éther. Sa composition, suivant Berzelius, est de :

Carbone.	74.378
Oxygène.	21.115
Hydrogène.	3.507
	100.000

USAGES.

Cet acide, dont on fait peu d'usage aujourd'hui, était autrefois employé en médecine.

L'acide benzoïque du commerce est quelquefois altéré par diverses substances, principalement par l'asbeste. S'il est pur, il se dissout complètement et laisse pour résidu les substances étrangères.

COMBINAISONS DE L'ACIDE BENZOIQUE AVEC LES BASES.

BENZOATES.

Les benzoates de potasse, de soude, de lithine, de magnésie, sont très-solubles dans l'eau et peuvent être obtenus directement. Ceux des autres bases étant ou insolubles ou peu solubles, se préparent ordinairement par double décomposition.

BENZOATE DE POTASSE.

On obtient ce sel en saturant 100 parties d'acide benzoïque

par 58,333 de carbonate de potasse pur et desséché; on facilite la réaction par l'intermède de l'eau, et après avoir fait évaporer la solution que l'on obtient jusqu'à consistance convenable, on la fait cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en larges prismes transparents, rectangulaires, à quatre pans, terminés par des bases rectangulaires. Les cristaux ont un éclat soyeux; leur saveur est acerbe et salée; ils sont très-solubles dans l'eau et déliquescents à l'air. La composition de ce sel est de :

Potasse.	24.61
Acide benzoïque.	61.53
Eau.	13.86
	100.00

BENZOATE DE SOUDE.

Il s'obtient de la même manière que le précédent, c'est-à-dire en saturant l'acide benzoïque par une dissolution de carbonate de soude pur, et évaporant pour faire cristalliser. Ce sel se rapproche, par ses propriétés, du benzoate de potasse, et, comme ce dernier, il est très-soluble dans l'eau.

BENZOATE D'AMMONIAQUE.

On l'obtient directement en saturant l'acide benzoïque par l'ammoniaque, seulement il faut avoir soin d'ajouter à la solution, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, et avant de la mettre à cristalliser, un léger excès d'ammoniaque. Sans cette précaution, le sel que l'on obtient est acide.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le benzoate d'ammoniaque présente la forme de beaux cristaux soyeux qui affectent la forme de plumes; il est peu soluble dans l'eau. C'est un très-bon réactif pour séparer le fer de ses dissolutions, et il donne, avec ce métal, un précipité de couleur jaune orangé. A l'exception du tellure, du mercure et du cuivre, qu'il précipite en blanc, il ne forme point de précipité dans les dissolutions métalliques. Sa composition est de :

Ammoniaque.	11.43
Acide benzoïque.	75.37
Eau.	13.20
	100.00

BENZOATE D'ARGENT.

Ce sel se prépare par double décomposition, en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution concentrée et bouillante de benzoate de potasse et de soude. Il ne se produit d'abord aucun changement apparent dans la liqueur; mais si l'on laisse refroidir, le benzoate d'argent cristallise en aiguilles incolores, qui se colorent en brun lorsqu'on les expose aux rayons solaires.

Ces combinaisons étant sans emploi dans les arts, nous ne nous étendrons pas davantage sur leur préparation; nous dirons seulement qu'on peut obtenir les benzoates insolubles en décomposant les benzoates alcalins par les dissolutions salines des métaux dont on veut avoir les benzoates.

SECTION DIX-SEPTIÈME.

Acide mucique.

On prépare cet acide en traitant, dans un appareil semblable à celui employé pour l'acide camphorique (pl. 12, fig. 212), 500 grammes de *sucre de lait*, réduit en poudre, par 3 kilog. d'acide azotique ordinaire. La réaction se manifeste à froid; elle est très-vive; lorsqu'elle se ralentit, on fait bouillir légèrement le mélange, jusqu'à ce que le dégagement des vapeurs nitreuses cesse. Ce résultat obtenu, on laisse refroidir la cornue. L'acide mucique se rassemble au fond du liquide, sous forme d'une poudre cristalline. On le lave d'abord avec une petite quantité d'eau froide, pour le débarrasser de l'excès d'acide azotique; on le dissout ensuite dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, l'acide mucique se dépose parfaitement pur. Les 500 grammes de sucre de lait en fournissent 150 grammes.

On obtient également cet acide par la réaction de l'acide azotique concentré et bouillant sur la gomme arabique; mais outre l'acide mucique, il se forme de l'acide oxalique; aussi le premier procédé nous paraît-il préférable pour obtenir cet acide à l'état de pureté.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Cet acide se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, ayant une légère saveur acide. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout la soixante-sixième partie de son poids; la presque totalité de

l'acide se dépose par le refroidissement; il est insoluble dans l'alcool anhydre. Les dissolutions d'acide mucique précipitent les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, le précipité disparaît dans un excès d'acide. Il forme également un précipité avec les azotates de plomb, de mercure et d'argent; avec les acétates et chlorures de plomb, effet qui n'a pas lieu avec les sels de magnésie et d'alumine, les chlorures d'étain et de mercure, les sulfates de fer, de zinc, de manganèse et de cuivre. On connaît deux modifications de cet acide, qui, en se combinant avec les bases, donnent deux genres de sels différents.

Soumis à la distillation sèche, l'acide mucique donne des produits très-complexes, parmi lesquels se trouve un nouvel acide, l'acide *pyromucique*.

CHAPITRE II.

ALCALIS ORGANIQUES.

Ces composés, que l'on désigne aussi sous le nom d'*alcaloïdes*, contiennent tous de l'azote; ils existent, en général, tout formés dans les végétaux d'où on les extrait par des procédés que nous décrirons en traitant de chacun de ces corps en particulier. Ces bases ont, comme les bases inorganiques, la propriété de saturer plus ou moins complètement les acides et de former avec eux des sels bien caractérisés, dont le plus important est le sulfate de quinine.

Les alcalis organiques ont, pour la plupart, une réaction alcaline très-prononcée, et ramènent au bleu la teinture rouge de tournesol. Suivant quelques chimistes, ils doivent leurs propriétés basiques à l'azote; mais, outre cet élément, ils renferment de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène; un certain nombre d'entre eux ne contiennent pas d'oxygène.

Les chimistes considèrent l'ammoniaque comme le type des bases organiques azotées; comme l'ammoniaque, elles se combinent directement et sans décomposition avec l'acide chlorhydrique, et forment des chlorhydrates.

Les alcaloïdes sont très-nombreux, mais nous n'examinerons que ceux dont l'existence est bien démontrée, renvoyant, pour les autres, aux traités de chimie médicale.

Tableau des analyses des alcalis organiques.

NOMS des bases.	RÉSULTAT DE L'ANALYSE. Carb.	Azot.	Hyd.	Oxyg.	NOMS DES AUTEURS de l'analyse.
Quinine. . . .	75.76	8.11	7.52	8.60	Liebig.
Cinchonine.. .	77.81	8.87	7.37	5.93	id.
Morphine . . .	72.34	4.99	6.37	16.30	id.
Codéine. . . .	71.34	5.35	7.59	15.72	Robiquet.
Narcotine. . .	65.00	2.51	5.50	26.99	Liebig.
Strychnine. . .	76.43	5.81	6.70	11.06	id.
Brucine. . . .	70.88	5.07	6.66	17.39	id.
Delphine.. . .	76.69	5.93	8.89	7.49	Couerbe.
Vératrine. . .	70 79	5.21	7.63	16.39	id.
Ménispermine.	»	»	»	»	»
Sebadilline.. .	64.18	7 05	6.88	20.99	Couerbe.
Emétine. . . .	64.57	4.30	7.77	22.95	Pelletier et Dumas.
Aricine.. . . .	71.00	8.00	7.00	14.00	Pelletier.
Solanine. . . .	62.11	1.64	8.92	27.33	Blanchet.
Atropine.. . .	»	»	»	»	»
Mélanine.. . .	28.46	66.67	4.87	»	Liebig.
Amélanine.. .	28.00	54.93	3.97	12.63	»

SECTION PREMIÈRE.

Quinine.

C'est à ce principe que les quinquinas doivent leurs propriétés fébrifuges ; il domine surtout dans le quinine jaune, mais il s'y trouve toujours uni (quoique dans une moindre proportion que dans les autres espèces) avec la cinchonine et deux nouveaux alcaloïdes, la *quinidine* et la *cinchonidine*.

Ces deux derniers sont encore imparfaitement connus, et nous nous bornerons à constater leur existence.

PRÉPARATION DE LA QUININE.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour préparer cet alcaloïde : on peut l'extraire directement de l'écorce de quinquina ; mais le meilleur moyen pour l'obtenir pur, consiste à décomposer une dissolution alcoolique de sulfate de quinine par un léger excès d'ammoniaque. On recueille le précipité sur une toile pour le laver légèrement, et on le fait

sécher; après l'avoir réduit en poudre, on le fait bouillir dans l'alcool à 40° Baumé, avec une petite quantité de charbon animal. On filtre la solution, que l'on fait ensuite évaporer lentement; la cinchonine, s'il en existe dans le précipité, cristallise; on la sépare par la décantation, et la solution contenant la quinine est évaporée jusqu'à siccité. La quinine se présente sous la forme d'une masse amorphe.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La quinine est incristallisable; cependant, d'après Pelletier, on peut l'obtenir cristallisée par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique. Desséchée et entièrement privée d'humidité, elle a l'apparence d'une masse poreuse d'un blanc sale; elle est peu soluble dans l'eau : elle exige, pour se dissoudre, 400 parties d'eau froide et 250 parties d'eau bouillante. Sa dissolution a une réaction alcaline, et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Malgré son peu de solubilité, cette matière a une saveur très-amère. L'alcool bouillant dissout la moitié de son poids de quinine; l'éther en dissout aussi une forte proportion. C'est au moyen de ce dissolvant que l'on sépare la quinine de la cinchonine, cette dernière substance étant insoluble dans l'éther. Exposée à l'action de la chaleur, elle fond et alors ressemble à de la cire fondue ou à un liquide oléagineux.

USAGES.

La quinine est quelquefois employée en médecine. C'est à cette base que sont dues les propriétés fébrifuges du quinquina.

COMBINAISONS DES ACIDES AVEC LA QUININE.

SELS DE QUININE.

La quinine se combine avec presque tous les acides pour former des sels, dont deux seulement sont employés en médecine : le *sulfate* et l'*acétate*. Nous allons décrire les procédés au moyen desquels on se les procure.

SULFATE NEUTRE DE QUININE.

C'est le plus important des sels de quinine. Les opérations que l'on fait subir au quinquina pour préparer ce sel, sont longues, délicates et compliquées; nous les diviserons en quatre parties : dans la première, nous traiterons du choix

du quinquina; dans la seconde, des décoctions et précipitations; dans la troisième, du traitement par l'alcool; enfin, dans la quatrième, de la conversion de la quinine en sulfate.

1° *Du choix du quinquina.*

Dans les fabriques où l'on prépare le sulfate de quinine, on se sert du quinquina jaune (*cinchona cordifolia*). On doit choisir de préférence celui sans écorce, d'une texture compacte et comme résineuse, d'une saveur amère fortement prononcée. Il est préférable, lorsqu'on a de grandes masses de quinquina à traiter, d'en prendre un échantillon afin de s'assurer de la quantité de sulfate qu'il peut rendre. A cet effet, on renverse les caisses de quinquina sur des toiles; puis, après l'avoir mélangé, on en retire une certaine quantité. On procède ainsi pour toutes les caisses, afin d'en avoir un échantillon commun. C'est sur cette quantité que l'on prélève celui qui doit servir à l'analyse, en lui faisant subir un traitement pareil à celui que nous allons décrire.

2° *Traitement du quinquina par l'eau acidulée et par la chaux.*

Le quinquina est grossièrement réduit en poudre, et nous en supposerons 50 kilog. en opération. Ce traitement peut se faire de deux manières, soit en faisant bouillir la substance dans l'eau avec un acide, dans une chaudière en cuivre rouge, soit en portant le liquide, placé dans une cuve en bois, au degré de l'ébullition, en se servant de la vapeur d'eau.

Dans le premier cas, la capacité de la chaudière doit être de 500 litres environ. On y verse 300 litres d'eau, que l'on porte à un degré voisin du terme de l'ébullition; on y introduit avec précaution le quinquina, que l'on y fait bouillir pendant une demi-heure. On y verse ensuite 6 kilog. d'acide chlorhydrique du commerce, puis on brasse le mélange, et l'on soutient l'ébullition pendant un quart-d'heure, en ayant toujours la précaution de le remuer. Cette décoction terminée, on retire le feu pour laisser reposer la liqueur que l'on décante pour procéder à une seconde décoction; mais alors il ne faut mettre dans la liqueur que 3 kilog. d'acide chlorhydrique. Celle-ci terminée, on en fait une troisième en employant la même dose d'acide. Enfin, pour épuiser entièrement le quinquina, on le soumet encore à une dernière décoction sans employer d'acide. Cette dernière décoction sert, dans une opération suivie, à faire un premier traitement de quinquina. Les trois premières décoctions sont réu-

nies, après avoir été tirées à clair, dans un même vase, où on les décompose par la chaux, dont la quantité est de 9 kilog.; on forme avec celle-ci un lait, que l'on verse dans un vase contenant les liqueurs de quinquina; et pour éviter qu'il n'y ait des fragments de chaux dans le précipité, on passe le lait de chaux à travers un tamis de crin. Durant cette précipitation, il faut avoir le soin de brasser le mélange pour faciliter la décomposition du sel de quinine. Pendant les quatre premières heures, de temps à autre, on remue la liqueur, que l'on laisse ensuite reposer pendant deux jours; les liqueurs surnageantes sont essayées par l'eau de chaux, et s'il ne se forme pas de précipité, on peut en conclure que la décomposition a été totale et rejeter ces liqueurs. Le dépôt, qui est formé de l'excès de chaux, de quinine et de cinchonine, est mis à égoutter dans des sacs; lorsqu'il est suffisamment égoutté, on le soumet à l'action de la presse pour le débarrasser le plus possible de l'eau qu'il contient, et pour en accélérer la dessiccation à l'air libre ou dans une étuve. Ce précipité étant sec, est réduit en poudre fine et traité par l'alcool (1), ce qui forme la troisième partie de cette opération.

Dans cette première partie du traitement du quinquina, les phénomènes qui se passent sont les suivants : l'acide chlorhydrique se combine avec la quinine et la cinchonine, en décomposant les quinates acides de ces deux bases, et forme un sel très-soluble. Le lait de chaux que l'on verse dans cette solution, sature l'excès d'acide chlorhydrique, décompose les chlorhydrates de quinine et de cinchonine, s'empare de l'acide, et les deux alcalis végétaux étant insolubles, se précipitent avec l'excès de chaux.

3° *Traitement par l'alcool.*

Pour cette opération, il faut avoir deux alambics, dont un soit sans bain-marie, et dont l'autre en ait un. Le premier doit être de la capacité de 90 litres, il sert aux digestions. Le second doit être tel que le bain-marie puisse en contenir environ 30.

Le précipité de chaux étant réduit en poudre, est introduit dans le premier alambic avec 75 litres d'alcool à 36 de-

(1) Dans quelques fabriques, on remplace l'alcool par l'huile de schiste parfaitement épurée. Cette substance, qui ne modifie en rien les conditions de l'opération, permet de réaliser une économie de plus de 60 pour 100 sur la dépense que nécessite l'emploi du premier liquide. E. L.

grés. On chauffe ensuite pour retirer 30 litres d'alcool, en ayant soin de remuer dans l'intérieur de la cucurbite, pour renouveler les points de contact avec le précipité et l'alcool. On verse également l'alcool dans l'appareil à mesure qu'il distille, puis on laisse reposer jusqu'au lendemain; on le siphonne pour l'introduire dans le bain-marie du second alambic et procéder à la distillation. Le dépôt restant dans le premier est de nouveau traité, comme nous venons de l'indiquer, par 60 litres d'alcool, et celui-ci tiré à clair et distillé dans le deuxième; on procède ainsi pour un troisième et un quatrième traitement; on peut en faire un cinquième qui servira alors pour une première opération d'un précipité. Lorsque tout l'alcool est distillé dans le petit alambic, il reste au fond du bain-marie une matière comme visqueuse que l'on désigne sous le nom de *matière grasse;* pour la retirer, on y verse un peu d'eau, afin qu'elle ne s'attache pas aux corps dont on se sert. 50 kilog. de quinquina peuvent fournir de 3 à 4 kilog. de matière grasse.

L'alcool, dans cette opération, s'empare de toutes les matières solubles dans ce véhicule et laisse la chaux. Par l'évaporation, on obtient ces diverses substances sous la forme d'une matière semblable à de la glu, quant à son aspect.

4° *Traitement de la matière grasse par l'acide sulfurique.*

Dans une chaudière en cuivre de la capacité de 60 litres, contenant 45 litres d'eau à un degré voisin de l'ébullition, on introduit le quart de la matière grasse avec une quantité suffisante d'acide sulfurique pour que la liqueur soit acide. Cet excès d'acide est nécessaire pour opérer la dissolution de la matière grasse; lorsqu'elle est entièrement dissoute, on procède de la même manière à la dissolution du deuxième, troisième et quatrième quart : on doit avoir le soin d'entretenir le liquide en ébullition. Comme on est obligé de mettre un grand excès d'acide pour l'attaquer, on le sature en partie avec de la craie, puis on y ajoute environ 1 kilog. de charbon animal, que l'on fait bouillir avec la solution pour la décolorer, et au moment de filtrer la liqueur, on y verse une petite quantité d'acide sulfurique, pour qu'elle ne rougisse que faiblement le papier de tournesol. On la filtre sur une étamine dans des terrines en grès que l'on abandonne jusqu'au lendemain, pour donner au sel le temps de cristalliser. Le résidu qui reste sur l'étamine est traité par l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique, puis filtré et mis à cristalliser. Le sel obtenu de la première et de la seconde

opération, est mis à égoutter sur une toile, et, pour le purifier, on le dissout dans l'eau, on le traite par le charbon animal, et on filtre pour le faire cristalliser. Le résidu restant sur le filtre contient encore une assez grande quantité de sulfate de quinine; pour l'épuiser entièrement, on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique en léger excès, et l'on filtre de nouveau. Les liqueurs qui en proviennent sont réunies aux eaux-mères des cristallisations, afin de les précipiter par l'ammoniaque en léger excès; l'ammoniaque décompose le sulfate de quinine, s'empare de l'acide et forme un sel soluble qui reste en solution dans la liqueur. La quinine, séparée de son acide, se précipite sous la forme d'une matière blanche unie à une certaine quantité de matière grasse; on la recueille sur une toile, on la lave légèrement, puis on la traite de nouveau par l'acide sulfurique pour la convertir en sulfate. Comme le quinquina jaune est mêlé à une certaine quantité de quinquina rouge, et que celui-ci contient de la quinine et de la cinchonine (1), on doit trouver cette substance dans le sulfate de quinine; et comme le sulfate de cette base végétale est plus soluble que le premier, il reste dans les eaux-mères. Pour l'en retirer, on les précipite par l'ammoniaque; le précipité étant lavé et séché, est traité par l'alcool bouillant, qui dissout ces deux corps. Par le refroidissement, la cinchonine cristallise, et la quinine, qui est incristallisable, reste en solution; mais on les sépare ensuite facilement l'une de l'autre. Des 50 kilog. de quinquina, on obtient 3 kilog. environ de sulfate neutre de quinine.

(1) Analyse du *quinquina gris* (cinchona Condaminoed), du *quinquina jaune* (cinchona cordifolia), et du *quinquina rouge* (cinchona oblongifolia), par MM. Pelletier et Caventou.

Quinquina gris.	*Quinquina jaune.*	*Quinquina rouge.*
1. Du quinate de cinchonine.	Quinate de quinine.	Quinate de cinchonine.
2. De la matière grasse.	Rouge cinchonique.	Quinate de quinine.
3. De la matière colorante rouge, peu soluble.	Matière colorante rouge (tannin).	Quinate de chaux.
4. De la matière colorante rouge soluble (tannin).	Matière grasse.	Rouge cinchonique.
5. De la matière colorante jaune.	Quinate de chaux.	Matière colorante rouge soluble (tannin).
6. Du quinate de chaux.	Amidon.	Matière grasse.
7. De la gomme.	Ligneux.	Matière colorante jaune.
8. De l'amidon.	Matière colorante jaune.	Amidon.
9. Du ligneux.		Ligneux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le sulfate neutre de quinine est blanc; il cristallise sous la forme d'aiguilles ou de lames étroites, allongées, nacrées et légèrement flexibles, ressemblant à de l'amiante. Ces aiguilles s'entrelacent ou plutôt se groupent en mamelons étoilés. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau froide, car il en exige 740 parties pour se dissoudre, et seulement 30 parties d'eau bouillante : l'alcool bouillant en dissout une forte proportion. L'éther n'en dissout que de petites quantités.

Ce sel diffère par son aspect du sulfate de cinchonine, qui est formé de lames plus dures, plus consistantes et plus régulières; il est moins amer, quoique plus soluble.

Le sulfate neutre de quinine fond aussi plus facilement à l'action de la chaleur : il prend, quand il est fondu, l'aspect de la cire : chauffé fortement, il se colore en rouge, se décompose, noircit et brûle avec flamme. Exposé à l'air sec, il s'effleurit rapidement.

Les acides gallique, tartrique et oxalique, forment des précipités dans les dissolutions un peu concentrées de sulfate de quinine, qui est décomposé par les alcalis fixes et l'ammoniaque. La quinine se précipite en flocons très-blancs, mais par la pression, ces flocons se réunissent en une masse grisâtre. La composition du sulfate non effleuri est de :

Quinine.	74.577
Acide sulfurique..	9.123
Eau.	16.300
	100.000

La composition du sulfate effleuri est de :

Quinine.	84.823
Acide sulfurique..	10.377
Eau.	4.800
	100.000

FALSIFICATION.

Ce sel étant toujours d'un prix élevé, on le rencontre quelquefois falsifié avec du sulfate de chaux, de la salicine, de l'acide stéarique et margarique, du sucre, de la mannite et du sulfate de cinchonine.

On reconnaît le sulfate de chaux par la calcination. Si le sulfate de quinine est pur, il brûle sans résidu; on opère ordinairement sur 1 gramme de sel qu'on chauffe fortement

sur une feuille de platine au-dessus d'une lampe à alcool. On peut également reconnaître cette fraude en dissolvant le sulfate de quinine dans l'alcool concentré et bouillant. Si le sel est pur, la solution sera complète; s'il contient du sulfate de chaux, celui-ci restera indissous.

Les acides stéarique et margarique peuvent aisément se reconnaître en dissolvant à chaud le sulfate de quinine dans de l'eau fortement acidulée. Par le refroidissement, ces acides formeront une couche concrète à la surface de la liqueur.

On décèle la présence de la salicine dans le sulfate de quinine en versant quelques gouttes d'acide sulfurique sur une petite quantité du sel légèrement humecté. Si le sel est exempt de salicine, il se dissout sans coloration; s'il contient de la salicine, cette substance forme un résidu insoluble qui colore la masse en rouge.

Pour reconnaître le sucre et la mannite, il suffit de dissoudre le sulfate de quinine dans l'alcool concentré et bouillant. Si le sel contient ces diverses substances, elles resteront insolubles; on les distingue facilement du sulfate de chaux par leur saveur douce et sucrée et surtout par la calcination qui ne doit laisser qu'un léger résidu charbonneux.

On reconnaît la falsification du sulfate de quinine par celui de cinchonine en dissolvant le mélange des deux sels dans l'éther; ce menstrue dissout le sulfate de quinine et laisse le sulfate de cinchonine intact.

Nota. Le sulfate acide de quinine a sensiblement les mêmes propriétés que le sulfate neutre; seulement le premier est beaucoup plus soluble : il se dissout dans 11 parties d'eau froide.

USAGES.

Les sulfates de quinine sont fréquemment employés en médecine comme fébrifuge. On préfère généralement le sulfate neutre.

CHLORHYDRATE DE QUININE.

Préparation.

On peut l'obtenir directement en saturant l'acide chlorhydrique par la quinine, filtrant et faisant cristalliser. Mais ordinairement, et ce moyen nous paraît préférable, on le prépare en décomposant une dissolution de chlorure de baryum par une dissolution aqueuse de sulfate de quinine. Il se forme du sulfate de baryte et du chlorhydrate de quinine. On filtre pour séparer le sulfate et on évapore la

liqueur à une température qui ne doit pas excéder + 40° C. Le sel cristallise par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel se présente ordinairement en petites aiguilles blanches et nacrées; il est très-peu soluble dans l'eau : il est quelquefois employé en médecine.

ACÉTATE DE QUININE.

Préparation.

Le moyen le plus simple et le plus économique pour préparer ce sel consiste à saturer l'acide acétique distillé par la quinine. On filtre la dissolution et on l'évapore convenablement pour la mettre cristalliser.

Il cristallise facilement, et, à un certain degré d'évaporation, sa dissolution se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles longues, larges, plates, feuilletées et nacrées, qui, par une évaporation plus lente, se groupent en étoiles. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il l'est beaucoup plus dans l'eau bouillante. Sa dissolution saturée à chaud se prend en masse par le refroidissement.

USAGES.

Ce sel peut remplacer le sulfate de quinine.

Les autres sels de quinine sont peu importants et rarement employés pour les usages de la médecine.

SECTION DEUXIEME.

Cinchonine.

PRÉPARATION.

On peut obtenir cet alcaloïde par divers procédés : 1° en précipitant par l'ammoniaque les eaux-mères provenant de la préparation du sulfate de quinine; 2° en décomposant par l'ammoniaque une dissolution de sulfate de cinchonine, recueillant le précipité sur un filtre et le dissolvant dans l'alcool concentré pour le faire cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La cinchonine est blanche, transparente : elle est inodore, presque insipide et inaltérable à l'air; elle se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, qui en dissout 1/2500 de son poids. Elle est soluble dans l'alcool concentré, mais plus à chaud qu'à froid. Les

huiles fixes et volatiles la dissolvent en petite quantité. Exposée à l'action de la chaleur, elle entre en fusion. Si la température est suffisamment élevée, elle se volatilise sans décomposition. Sa composition, d'après Liebig, est de :

Carbone	77.81
Hydrogène	7.37
Azote	8.87
Oxygène	5.93
	99.98

SULFATE DE CINCHONINE.

Préparation.

On prépare ce sel, soit en traitant le quinquina gris (1) par le même procédé que nous avons décrit pour l'extraction du sulfate de quinine, soit en traitant directement par l'acide sulfurique la cinchonine extraite du quinquina jaune. Par ce dernier procédé, on peut utiliser les eaux-mères de la préparation du sulfate de quinine.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le sulfate de cinchonine cristallise en prismes à quatre pans, dont deux plus larges ; ils sont terminés par une face inclinée ; leur saveur est fortement amère ; ils sont plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide : ce sel se dissout dans l'alcool ; l'éther ne le dissout pas. Exposé à une température un peu supérieure à celle de l'eau bouillante, il fond comme la cire : à un degré de chaleur plus élevé, il se décompose. Sa composition est :

Cinchonine	88.48
Acide sulfurique	11.52
	100.00

ACÉTATE DE CINCHONINE.

Préparation.

Le mode le plus économique pour préparer ce sel consiste à saturer l'acide acétique par la cinchonine. La solution filtrée et soumise à une douce évaporation fournit des cristaux par le refroidissement.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise sous la forme de petits grains ou de pail-

(1) Ce quinquina ne contient que de la cinchonine, comme nous l'avons déjà indiqué.

lettes translucides. Ses cristaux légèrement lavés ne sont plus acides, aussi sont-ils peu solubles ; leur solution dans l'eau aiguisée d'un peu d'acide, et évaporée lentement à siccité, donne une masse d'apparence gommeuse, qui, traitée par un peu d'eau froide, se dissout en partie. On obtient en dissolution un sel acide, et de l'acétate neutre reste au fond de la liqueur. Un grand excès d'acide détermine l'entière dissolution de la matière (1).

Tableau comparatif de quelques propriétés de la quinine et de la cinchonine, destiné à établir la différence entre ces deux bases (2).

	QUININE.	CINCHONINE.
Forme.	En masse amorphe . .	En aiguilles prismatiques.
Saveur.	Amère.	Amère, particulière, moins désagréable.
Fusibilité.	Fusible à l'état d'hydrate.	Infusible.
Poids de la moléc. .	Est de 45.9069. . . .	Est de 38.488.
Action de l'alcool. .	Soluble, incristallisable.	Soluble, cristallisable.
Action de l'éther. .	Très-soluble, incristallisable.	Très-peu soluble, cristallisable.
Sulfate, son aspect, etc.	Cristallise en aiguilles soyeuses, nacrées.	Cristallise en prismes à 4 pans.
Sa constitution.. . .	Base, 100. Acide, 10.9147.	Base, 100. Acide, 13.0210.
Chlorhydrate, aspect.	Facilement cristallis., houppes soyeuses.	Cristallise en aiguilles.
Constitution.	Base, 100. Acide, 7.0862.	Base, 100. Acide, 9.035.
Phosphate.	Cristallise en aiguilles nacrées.	Incristallisable, aspect gommeux.
Arséniate.	Cristallise en aiguilles prismatiques.	Incristallisable.
Acétate.	Cristaux, se groupent en étoile, en gerbes, etc.	Très-soluble, petits cristaux grenus.

(1) Les lecteurs qui voudraient avoir des notions plus étendues sur les divers sels de quinine et de cinchonine, pourront consulter avec avantage l'excellent Mémoire de MM. Pelletier et Caventou, déjà cité.

(2) Nous empruntons ce tableau au Mémoire de MM. Pelletier et Caventou, d'où nous avons extrait tout ce que nous avons dit sur les propriétés de ces diverses substances.

SECTION TROISIÈME,

Morphine.

Cet alcaloïde existe tout formé dans l'opium, mais il s'y trouve toujours combiné avec d'autres alcaloïdes, dont les plus importants sont la *narcotine* et la *codéine*. L'opium, on le sait, est le suc lactescent d'une espèce de pavot blanc qui croît dans l'Inde. Quand les fruits sont mûrs, on y pratique des incisions avec un instrument tranchant, et on recueille dans des vases très-propres, le fluide laiteux qui en exsude. En exposant ce fluide à une douce évaporation, l'eau s'en dégage, et on obtient, pour résidu, une substance tenace de couleur brune, ayant une odeur particulière et une saveur amère très-prononcée : c'est l'opium.

PRÉPARATION DE LA MORPHINE.

L'opium que l'on rencontre dans le commerce contient des quantités variables de morphine; mais on doit choisir de préférence celui qui est en petites plaquettes, dur, et dont la cassure est résineuse. Nous supposerons en opération 2 kilog. d'opium : après avoir coupé en morceaux cette substance avec un couteau à racines, on la met macérer dans une terrine avec six litres d'eau, puis on la laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en ayant la précaution de la malaxer pour renouveler les points de contact ; au bout de ce temps, on filtre la solution à travers une étamine ; le dépôt restant sur l'étamine est de nouveau mis à macérer pendant vingt-quatre heures avec 6 litres d'eau, et filtré ensuite; enfin, on le fait macérer une troisième fois avec 4 litres d'eau pendant douze heures; on jette la matière sur un filtre, et quand elle est égouttée (1), on réunit dans un même vase les trois macérations. On verse dans la liqueur 125 grammes de magnésie calcinée, préalablement délayée dans une petite quantité d'eau; on agite le mélange pour faciliter l'action de la magnésie sur la liqueur. Les liqueurs sont laissées en contact avec cette substance pendant deux jours, en ayant le soin, le premier jour, de remuer de temps en temps. On laisse déposer au fond du vase le précipité, puis on décante les liqueurs surnageantes ; le dépôt est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau. Les eaux-mères et les lavages par

(1) Ce résidu doit être mis de côté, parce qu'il sert à préparer la narcotine, comme nous l'indiquerons en traitant de cette substance.

l'eau étant réunis, on y verse une petite quantité de potasse; il s'y forme un précipité que l'on recueille sur un filtre après l'avoir laissé se rassembler au fond du vase, puis on le lave et on le laisse égoutter. Les deux précipités étant égouttés, sont légèrement chauffés avec 3 litres d'alcool à 50° centésimaux. Pour cette opération et les suivantes, on se sert d'un ballon en cuivre à long col, et dont la capacité doit être de 6 litres. On verse ensuite le liquide et le dépôt sur un filtre de papier. Lorsqu'il est égoutté, on le lave avec un peu d'alcool faible, puis on le fait sécher pour le réduire en poudre fine et le traiter par l'alcool à 95° centésimaux, en se servant du ballon en cuivre. A cet effet, on introduit dans ce vase le précipité réduit en poudre, on y verse ensuite 2 litres d'alcool, et l'on fait bouillir le vase en le plaçant sur des charbons incandescents. Diverses précautions sont essentielles à observer pour éviter les accidents qui peuvent arriver durant cette opération.

1° Il faut avoir le soin de remuer la matière avec un bâton, pour éviter, d'une part, qu'elle ne s'attache au fond du vase et qu'elle ne brûle, car il peut arriver que la matière étant attachée au fond du ballon, alors la température serait plus élevée vers cette partie, lorsque l'on viendrait à la détacher avec le bâton, l'alcool entrerait de suite en vapeur, soulèverait la masse, et une partie du produit passerait en dehors du vase et s'enflammerait, et l'opérateur pourrait être blessé plus ou moins gravement.

2° Pour éviter la déperdition d'une certaine quantité d'alcool qui se réduit en vapeur, on entoure le col du ballon d'un linge mouillé, ce qui facilite, d'une part, la condensation de cette même vapeur, et, d'une autre part, permet à l'opérateur de pouvoir tenir le col du ballon dans la main, car il est indispensable de ne pas le quitter et d'être toujours prêt à l'enlever lorsque sa température est trop élevée.

3° Lorsque l'on remue dans l'intérieur du ballon, il faut avoir la précaution de le retirer du feu pour éviter l'inconvénient que nous avons signalé plus haut.

L'alcool ayant été porté à l'ébullition, on filtre la liqueur dans un ballon en verre qu'on laisse en repos pendant six heures, pour donner à la morphine le temps de cristalliser. La matière restant sur le filtre est de nouveau traitée par 2 litres d'alcool bouillant, filtrée, et le solutum mis à cristalliser; enfin, l'on traite le précipité une troisième ou quatrième fois, par la même quantité d'alcool, jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus de cristaux par le refroidissement. On décante les eaux-mères des cristaux pour recueillir ceux-ci sur

un filtre, en ayant la précaution de mettre à part les eaux-mères et les cristaux trop colorés pour les traiter séparément. Les eaux-mères de la deuxième, troisième et quatrième opération sont réunies et distillées dans une cornue jusqu'à 1 litre environ, puis on les fait bouillir avec du charbon animal pour les blanchir et les faire cristalliser. Les eaux-mères provenant de cette cristallisation, sont réunies à celles de la première opération ; on les distille alors presque à sec ; le résidu qui en provient est traité par l'acide sulfurique et le charbon animal, puis filtré et décomposé par la potasse. Le précipité qui en résulte est de nouveau traité par l'alcool pour en obtenir la morphine sous forme de cristaux. On procède ainsi jusqu'à ce que toutes les eaux-mères soient épuisées. La morphine obtenue n'est pas encore pure, elle contient une plus ou moins grande quantité de matière colorante, dont on la débarrasse par des dissolutions dans l'alcool bouillant, le charbon animal et des cristallisations successives. L'on obtient, par ce procédé, 125 grammes de morphine.

Deuxième procédé.

La préparation de la morphine par ce procédé, est plus économique que par le précédent. On divise l'opium en tranches minces, que l'on fait macérer avec de l'eau froide. Quand la matière s'est ramollie, on la triture dans un mortier de marbre, jusqu'à ce qu'elle forme une pâte homogène ; cette pâte est ensuite placée dans un sac que l'on soumet à l'action d'une bonne presse ; le tourteau est de nouveau trituré avec de l'eau, et la matière pâteuse pressée une deuxième fois. On réitère ces opérations une troisième, et quelquefois une quatrième fois, afin d'épuiser l'opium des principes solubles qu'il renferme. On réunit les liqueurs qui proviennent de ces traitements, et on les évapore jusqu'à forte consistance sirupeuse ; on y ajoute alors une petite quantité d'eau pour opérer la dissolution des sels de morphine. Le résidu insoluble est principalement formé de narcotine unie à une matière colorante brune. On filtre ; on ajoute alors au liquide filtré une petite quantité d'ammoniaque qui précipite de la morphine impure. On filtre, et l'on ajoute ensuite la quantité d'ammoniaque nécessaire pour précipiter la totalité de la morphine. Le précipité est d'abord lavé avec un peu d'eau distillée froide, puis traité par de l'alcool à 50 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac. Ce traitement a pour objet de dissoudre la matière colorante brune qui se trouve dans la morphine. Après vingt-quatre heures de macération, on décante le liquide surnageant ; le résidu, bien égoutté, est

dissous dans de l'alcool bouillant; la dissolution, abandonnée au repos, forme, par le refroidissement, de nombreux cristaux de morphine. En soumettant les eaux-mères à l'évaporation, on obtient une nouvelle cristallisation de morphine.

Ce mode de préparation ne donne pas de la morphine complètement pure. Pour la purifier, on la traite par l'acide chlorhydrique pur étendu de plusieurs fois son volume d'eau. La dissolution, convenablement évaporée, fournit du chlorhydrate de morphine. Ce sel étant dissous dans l'eau et décomposé par l'ammoniaque, le précipité obtenu étant dissous dans de l'alcool bouillant, fournit des cristaux de morphine sensiblement purs.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La morphine se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques, rectangulaires, blancs, transparents et inodores. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout environ 1/500 de son poids. La dissolution bleuit le tournesol rouge. L'alcool concentré et bouillant en dissout 1/20 de son poids, mais la dissolution abandonne, par le refroidissement, la presque totalité de la morphine. Cette base est presque insoluble dans l'éther. Mise dans la bouche, elle y cause, au bout de quelques instants, une saveur amère. Cependant, à raison de son peu de solubilité, elle n'a pas une action bien énergique sur l'économie animale. Mise en contact avec l'acide sulfurique concentré, elle se charbonne; avec l'acide azotique concentré, elle prend une couleur rouge pourpre. Si les acides sont étendus d'eau, elle s'y combine et forme des sels de morphine. Cette base exerce une action remarquable sur les sels de peroxyde de fer. Le mélange prend une couleur bleue qui disparaît par un excès d'acide; la couleur devient de nouveau apparente par la saturation de l'excès d'acide.

La morphine est inaltérable à l'air et est indécomposable à une température de — 300 degrés. D'après Liebig, sa composition est de :

Carbone.	72.34
Azote.	4.99
Hydrogène.	6.37
Oxygène.	16.30
	100.00

COMBINAISONS DE LA MORPHINE AVEC LES ACIDES.

La morphine se combine directement avec les acides et forme des sels cristallisables. Nous n'en examinerons que trois : le sulfate, le chlorhydrate et l'acétate, qui sont les seuls employés en médecine.

SULFATE DE MORPHINE.

Préparation.

Pour obtenir ce sulfate, on dissout la morphine dans de l'alcool; on ajoute à la dissolution de l'acide sulfurique étendu d'eau, en quantité suffisante pour que la solution ne soit ni acide, ni alcaline (ce dont il est facile de s'assurer à l'aide du papier à réactif). Lorsque la saturation est terminée, on fait chauffer la liqueur avec une petite quantité de charbon animal pour la décolorer. On filtre ensuite ce liquide, que l'on abandonne quelque temps pour donner aux cristaux le temps de se former. On les sépare des eaux-mères, et après les avoir mis à égoutter, on les fait sécher; les eaux-mères sont évaporées pour en obtenir des cristaux que l'on réunit aux premiers.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le sulfate de morphine se présente sous la forme de cristaux ramifiés. Il est très-soluble; sa saveur est très-amère. Il est formé, suivant MM. Pelletier et Caventou :

Morphine.	88.916
Acide sulfurique.	11.084
	100.000

CHLORHYDRATE DE MORPHINE.

Préparation.

Voici comment on doit procéder à la préparation de ce sel : dans une dissolution alcoolique de morphine, on verse peu à peu, et jusqu'à saturation, de l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau. Tandis que la solution est encore chaude, on la filtre et on la soumet à une évaporation convenable pour la faire cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en prismes blancs, soyeux, et quelquefois en cristaux aiguillés. Il possède une saveur amère très-caractérisée. Il se dissout dans 20 parties d'eau froide et dans 1 partie d'eau à + 100° centigrades. L'alcool concentré et bouillant en dissout plus que son poids ; mais la plus grande partie du sel cristallise par le refroidissement.

ACÉTATE DE MORPHINE.

Préparation.

On rencontre ce sel sous deux états : 1° sous forme pulvérulente ; 2° à l'état de cristaux. Le premier est quelquefois altéré par de la narcotine, du sulfate de chaux et de la morphine non combinée. Le second, au contraire, ne peut être altéré que difficilement ; aussi conviendrait-il de l'employer sous cette forme. Pour obtenir ces deux sels, on place dans une capsule la quantité de morphine que l'on veut transformer en acétate ; on y verse de l'acide acétique en léger excès ; si l'acide acétique est concentré, on y ajoute une petite quantité d'eau. On favorise l'action de l'acide à l'aide d'une légère chaleur. Enfin, si la solution est colorée, on la blanchit par le charbon animal. La solution est filtrée, puis évaporée en consistance convenable pour faire cristalliser. Si, au contraire, la solution est très-concentrée, elle se prend en masse par le refroidissement. Lorsque le sel est sec, on le réduit en poudre et on le conserve en cet état.

Ce sel cristallise difficilement. Il est très-soluble dans l'eau, moins dans l'alcool.

USAGES.

Ces trois sels sont employés en médecine, surtout l'acétate. Leurs propriétés toxiques sont des plus énergiques, aussi doit-on les administrer avec la plus grande circonspection, car, à raison de leur solubilité, ces sels sont de violents poisons. Les meilleurs antidotes des sels de morphine sont l'émétique et l'infusion de noix de galle ou de café.

SECTION QUATRIÈME.

Narcotine.

PRÉPARATION.

Cette substance s'obtient ordinairement en même temps que la morphine; après avoir épuisé l'opium par l'eau, comme nous l'avons indiqué en traitant de ce dernier corps, on le fait macérer pendant quelque temps, à trois reprises différentes, avec quatre litres d'eau (1) et une suffisante quantité d'acide acétique pour que la liqueur reste acide. Au bout de six heures de contact, après avoir remué de temps à autre la matière, on filtre sur une étamine; le résidu est repris par l'eau et l'acide, etc. Toutes les liqueurs sont réunies pour les décomposer par l'ammoniaque, qui s'empare de l'acide et précipite la narcotine sous forme pulvérulente, que l'on recueille sur un filtre, pour la laver à l'eau froide et la faire sécher. On la réduit en poudre, en ayant la précaution d'éviter de respirer la poussière lors de la pulvérisation. Cette matière est alors traitée par un dixième de charbon animal, et 4 fois son poids d'alcool à 95° centésimaux et bouillant; la solution alcoolique est filtrée dans un ballon en verre. La narcotine, par le refroidissement, cristallise; on attaque le précipité de nouveau par l'alcool, comme la première fois, puis une troisième fois. On décante les eaux-mères de ces diverses opérations pour les distiller jusqu'à siccité, afin d'en retirer l'alcool. La matière restant dans la cornue est dissoute dans de l'acide sulfurique, puis traitée par le charbon animal; on filtre pour la décomposer par l'ammoniaque; le précipité étant recueilli sur un filtre, lavé et séché, est réduit en poudre pour être traité de nouveau par l'alcool bouillant et le charbon animal; enfin, si les cristaux ne sont pas assez blancs, on les purifie une seconde fois, etc.; et pour obtenir la narcotine privée de morphine, il suffit de traiter ces cristaux par l'éther sulfurique, qui n'exerce aucune action sur cette dernière substance, mais qui dissout la narcotine que l'on obtient à l'état de cristaux par l'évaporation de l'éther.

En dernier lieu, quelques chimistes ont modifié le procédé d'extraction de la narcotine de la manière suivante : Après avoir traité l'opium par l'eau froide pour en extraire la mor-

(1) Nous supposons que l'on traite le marc résidu de 2 kilogrammes d'opium.

phine, on fait macérer le résidu avec de l'éther; on place le mélange dans un flacon et on l'agite vivement; on laisse reposer environ 12 heures, et au bout de ce temps, on décante la liqueur claire qui surnage. Cette liqueur tient en dissolution un mélange de narcotine et de *porphyroxine* (1). Soumise à la distillation au bain-marie pour en retirer l'éther, cette liqueur laisse, après son évaporation, une matière brune d'une amertume très-prononcée; on la traite d'abord par l'eau pour en éliminer les substances solubles dans ce liquide; ensuite on la dissout dans de l'acide chlorhydrique pur étendu; on filtre et on évapore. Par le refroidissement, le chlorhydrate de narcotine cristallise; on dissout ce sel dans l'eau distillée, et on décompose la solution par l'ammoniaque. Il se produit un précipité de narcotine.

Pour l'avoir pure et la débarrasser complètement des matières étrangères qu'elle contient, il faut la dissoudre dans de l'alcool concentré et bouillant; on continue ce traitement jusqu'à ce que la narcotine soit devenue tout-à-fait incolore.

Par ce procédé, 1 kilog. de résidu sec d'opium peut fournir de 40 à 45 grammes de narcotine pure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La narcotine cristallise sous la forme de petits prismes rhomboïdaux; elle est insoluble dans l'eau froide; l'alcool concentré et bouillant en dissout un vingtième de son poids, et l'éther un cinquantième; elle est soluble aussi dans les huiles fixes et essentielles. Chauffée à + 170 degrés, elle entre en fusion; elle se décompose un peu au-dessus de + 200° C.

La narcotine peut se combiner aux acides et former des sels. Ils sont presque tous solubles, ont une saveur amère, et sont décomposés par les alcalis, la magnésie et la chaux. Le sulfate et le chlorhydrate de narcotine s'obtiennent en mettant un excès de cette base avec les acides étendus d'eau, et en concentrant convenablement les liqueurs pour en obtenir des cristaux par le refroidissement.

L'acétate de narcotine ne peut s'obtenir à l'état de cristaux; on ne peut même former la combinaison qu'à froid dès que la liqueur est soumise à la concentration, la narcotine se sépare. Cette propriété de la narcotine peut être employée pour la séparer de la morphine.

(1) La *porphyroxine* est l'un des quatre nouveaux alcaloïdes récemment découverts dans l'opium; les trois autres sont : la *thébaïne*, la *narcéine*, la *pseudomorphine*. Ces nouveaux alcaloïdes sont peu importants, et nous les citons seulement pour mémoire.
E. L.

Les propriétés médicales de la narcotine n'ont pas été encore bien déterminées; cependant M. Orfila a publié, à cet égard, un mémoire qui en fait connaître quelques-unes, et d'où il conclut que la narcotine peut être prise par l'homme à des doses très-fortes, puisque 1 gramme 6 décigr. en dissolution dans l'acide acétique, n'ont produit aucun effet sur des malades. Des expériences faites sur des chiens ont prouvé que la narcotine, administrée à la dose de 1 gramme 6 décig. à 2 grammes 1 décig. en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou azotique, et introduite dans l'estomac de ces animaux, n'a produit aucun effet. Si, au contraire, la dissolution a été faite dans les acides acétique ou sulfurique, elle détermine une exaltation et la mort. Dissoute dans l'huile, cette substance leur fait éprouver un sentiment de stupeur. C'est pour cette dernière manière d'agir de la narcotine, qu'on a proposé de remplacer, dans certains cas, l'extrait gommeux d'opium qui renferme de la narcotine, par cette même préparation, d'où l'on en sépare cette substance. et que l'on peut obtenir de la manière suivante :

EXTRAIT D'OPIUM PRIVÉ DE NARCOTINE.

Préparation.

On prend 600 grammes d'extrait d'opium préparé à froid, et on les fait dissoudre dans 300 grammes d'eau distillée. Ce solutum est ensuite introduit dans une cornue tubulée, munie d'une allonge et d'un ballon (pl. 3, fig. 46); puis on verse par-dessus 4 kilog. d'éther sulfurique très-rectifié. On chauffe légèrement la cornue, qui doit être placée au bain de sable, pour en retirer 1 kilog. d'éther. On démonte l'appareil encore chaud; on décante l'éther qui tient en dissolution la narcotine; l'extrait restant au fond de la cornue doit être lavé avec l'éther qui a distillé; on évapore l'extrait convenablement, puis on le fait dissoudre dans de l'eau distillée; la solution est filtrée et rapprochée de nouveau en consistance d'extrait.

SECTION CINQUIÈME.

Codéine.

PRÉPARATION.

La codéine n'existe dans l'opium qu'en très-petite quantité. Pour se la procurer, on fait dissoudre l'opium dans de l'eau; la solution aqueuse est ensuite rapprochée, puis on y verse du chlorure de calcium jusqu'à ce qu'il ne se forme

plus de précipité. Il se produit du méconate de chaux insoluble, et il reste en solution des chlorhydrates de morphine et de codéine. La liqueur est concentrée, et, par le refroidissement, il se forme des cristaux que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Le mélange des deux sels étant convenablement purifié, on les dissout dans l'eau, puis on y verse de l'ammoniaque qui décompose le sel de morphine sans attaquer celui de codéine; après avoir filtré la liqueur pour en séparer la morphine, on l'évapore lentement pour faire cristalliser le chlorure de codéine. On le fait dissoudre de nouveau dans de l'eau, puis on le décompose par une solution de potasse ou de soude. Il se forme un précipité gélatineux que l'on recueille sur un filtre, et après l'avoir lavé avec de l'eau froide, on le fait sécher pour le traiter par l'éther. La solution, par l'évaporation spontanée, fournit des cristaux qui ont la forme de petites plaques nacrées.

On peut également extraire la codéine des eaux-mères d'opium dont on a précipité la morphine. Après avoir filtré ces liqueurs, on y ajoute une certaine quantité de potasse pure, et on les concentre jusqu'à consistance d'extrait; on introduit ce mélange dans un flacon et on l'agite avec de l'éther. Au bout de quelques jours, on décante la liqueur qui surnage et on l'abandonne à une évaporation spontanée, pour que la cristallisation s'opère. Si la codéine ainsi obtenue n'est pas assez pure, on la purifie par une nouvelle dissolution et cristallisation dans l'éther.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La codéine est blanche. Obtenue par l'évaporation spontanée de sa dissolution dans l'alcool absolu ou l'éther, elle se présente sous la forme de gros cristaux anhydres. Sa saveur est amère; elle est peu soluble dans l'eau froide; 100 parties d'eau à + 15° C., n'en dissolvent que 1,26 parties, à + 100° C., 5,88. Sa dissolution possède une réaction alcaline très-prononcée et ramène au bleu la teinture rouge de tournesol. Elle est très-soluble dans l'alcool et l'éther; ne bleuit point avec les sels de sesquioxyde de fer. L'acide azotique ne la colore point en rouge, caractère qui la distingue de la morphine. Elle s'unit aux acides et forme des sels. Parmi les sels de codéine, l'azotate se distingue par la facilité avec laquelle il cristallise. Son action sur l'économie animale est bien différente de celle de la morphine. A la dose de 2 décigrammes, l'azotate de codéine produit une accélération du pouls, une excitation comme enivrante, accompa-

gnée d'une démangeaison générale; après quelque temps, on éprouve des nausées et quelquefois des vomissements. Cependant, on a remarqué que la codéine administrée à faibles doses, dans un véhicule approprié, provoquait le sommeil sans fatigue et ne troublait point les fonctions digestives.

USAGES.

La codéine est employée en médecine.

SECTION SIXIÈME.

Strychnine.

Cette base est un des plus violents poisons que l'on connaisse. On la rencontre plus ou moins abondamment répandue dans la plupart des *strychnos :* la noix vomique, la fève de saint Ignace, le bois de couleuvre, l'upas tieuté en renferment des proportions variables, etc., elle s'y trouve toujours mélangée avec un autre alcaloïde : la *brucine.* On l'extrait ordinairement de la noix vomique. Deux procédés sont principalement employés pour l'obtenir.

Premier procédé.

On traite, par exemple, 15 kilogrammes de noix vomique râpée, par 150 kilogrammes d'eau acidulée par 1 kilogramme d'acide chlorhydrique et l'on porte ce mélange à l'ébullition, que l'on soutient pendant deux heures. On filtre ensuite le décoctum à travers un sac d'un tissu serré et mouillé d'avance. Le dépôt restant dans le sac est de nouveau traité par la même quantité d'eau et d'acide. Toutes les liqueurs qui proviennent de ces opérations sont réunies pour y verser un lait de chaux en léger excès; il se forme dans la liqueur un précipité qu'on laisse déposer, puis on le recueille sur un filtre pour le mettre sécher. Les liqueurs qui surnagent le précipité retiennent une certaine quantité de strychnine, et pour la retirer, on y verse de l'acide chlorhydrique en léger excès; puis on fait évaporer le tout pour le réduire à quelques kilogrammes. On y verse ensuite un lait de chaux en léger excès; cette addition de la chaux y détermine un précipité qu'on recueille sur un filtre, où, après l'avoir lavé et séché, on le réunit au premier. Ces deux précipités sont réduits en poudre, et traités dans un alambic par l'alcool à 90° C., comme nous l'avons indiqué dans le traitement de la quinine. La solution alcoolique est ensuite tirée à clair et distillée au bain-marie. On obtient un liquide d'une couleur jaune et amère qui surnage une certaine quantité de strychnine im-

pure ; après l'avoir séparé, on traite la matière cristalline par l'acide azotique étendu d'eau, en ayant toutefois la précaution de ne mettre de l'acide qu'en quantité suffisante pour ne pas dépasser le point de saturation qui se fait à l'aide de la chaleur. On blanchit ensuite par le charbon animal : on filtre la liqueur, qui, si elle est assez concentrée, donne, par le refroidissement, des cristaux plus ou moins colorés. Les eaux-mères qui en proviennent sont réunies avec le liquide contenu dans le bain-marie, ainsi que le charbon animal qui a déjà servi. On sature exactement l'excès d'alcali, puis on traite la liqueur par de nouveau charbon animal ; on filtre pour obtenir des cristaux. Les eaux-mères sont ensuite évaporées à une douce chaleur, puis traitées par le charbon animal pour en obtenir des cristaux.

L'azotate ainsi cristallisé, est ensuite réuni sur un filtre et lavé avec de l'éther sulfurique. On le fait dissoudre dans une petite quantité d'eau, et on le décompose par l'ammoniaque. On obtient alors la strychnine sous la forme d'une poudre grisâtre. Pour l'avoir cristallisée, on la dissout dans de l'alcool bouillant, dans lequel on ajoute du charbon animal ; on filtre la liqueur que l'on étend d'un cinquième d'eau, et par l'évaporation spontanée, la strychnine cristallise.

Deuxième procédé.

Pour obtenir la strychnine par ce procédé, on fait bouillir des noix vomiques entières dans une quantité d'eau suffisante pour les recouvrir, et contenant 10 pour 100 de son poids d'acide sulfurique à 66° Baumé. Lorsque les noix sont ramollies, on les triture dans un mortier de marbre, de manière à les réduire en bouillie : on exprime cette bouillie dans des sacs à l'aide d'une presse ; le liquide qui provient de ce traitement est mis en contact avec un léger excès de chaux en poudre. Au bout de 12 heures, on sépare sur une toile le dépôt du liquide : après sa dessiccation, on le traite par de l'alcool bouillant à 90° centésimaux : l'alcool dissout la strychnine et la brucine qui se trouvaient unies à la chaux. Le liquide est ensuite soumis à la distillation dans un appareil à bain-marie pour en séparer les 4/5 environ de l'alcool employé. Le liquide fortement coloré qui reste dans l'alambic contient la strychnine et la brucine en dissolution ; ces deux bases se précipitent par le refroidissement ; on recueille le précipité sur un filtre et on le lave à froid avec de l'alcool ; comme la brucine est beaucoup plus soluble que la strychnine, elle est entraînée par les lavages que l'on doit continuer jusqu'à ce que l'alcool cesse de se colorer. La stry-

chnine reste sur le filtre presque incolore, mais elle contient encore un peu de brucine. Pour l'avoir pure et complètement incolore, on la fait dissoudre dans de l'alcool bouillant à 90° centésimaux contenant un peu de charbon animal en poudre. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre ; par le refroidissement, la strychnine cristallise et la brucine reste en dissolution dans la liqueur alcoolique. Le précipité lavé avec un peu d'alcool froid n'est autre chose que de la strychnine parfaitement pure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La strychnine cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution dans l'alcool, en octaèdres blancs, brillants. Elle est inaltérable à l'air, inodore et d'une amertume excessive. Elle est peu soluble dans l'eau : ce liquide bouillant n'en dissout que 1/2500 et que 1/6667 à la température de + 16° C. : elle est aussi très-peu soluble dans l'éther. Son meilleur dissolvant est l'alcool aqueux ; elle est sensiblement insoluble dans l'alcool anhydre. La strychnine se combine facilement aux acides et forme avec eux des sels cristallisables. Sa composition est, suivant l'analyse de Liebig, de :

Carbone	76.43
Azote	5.81
Hydrogène	6.70
Oxygène	11.06
	100.00

USAGES.

On s'en sert en médecine ; comme cette base est extrêmement vénéneuse, on ne l'administre qu'à doses très-faibles : 4 centigrammes par exemple. M. L. Vella, de Turin, a récemment proposé le curare comme antidote de la strychnine. Ces deux toxiques s'annihilent complètement par leur mélange.

COMBINAISONS DE LA STRYCHNINE AVEC LES ACIDES.

La strychnine se combine directement aux acides et forme des sels solubles et cristallisables, ils ont tous une saveur amère.

SULFATE DE STRYCHNINE.

On l'obtient en saturant, par cette base, l'acide sulfurique étendu d'eau ; on filtre et on soumet la liqueur à une douce

évaporation ; par le refroidissement, le sel se dépose en cristaux.

Ces cristaux sont cubiques, si le sel est neutre, et en aiguilles très-déliées, si le sel est acide. Il est formé de :

Strychnine.	90.05
Acide sulfurique.	9.05
	100.00

CHLORHYDRATE DE STRYCHNINE.

Voici comment on doit procéder à sa préparation : dans une dissolution alcoolique chaude de strychnine, on verse de l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau. Quand la saturation est faite, on fait évaporer la liqueur pour la faire cristalliser.

Ce sel cristallise plus facilement que le sulfate. Les cristaux semblent affecter la forme de prismes quadrilatères.

AZOTATE DE STRYCHNINE.

On l'obtient en faisant un mélange de strychnine et d'acide azotique pur très-étendu et en chauffant la liqueur que l'on filtre ensuite. Par une évaporation convenable, ce sel, par le repos, cristallise en aiguilles nacrées très-nombreuses. Il est plus soluble à chaud qu'à froid et insoluble dans l'alcool.

Les acides organiques se combinent aussi avec la strychnine et forment des sels très-solubles, mais qui cristallisent d'autant plus facilement que l'acide est prédominant.

On ne saurait trop prendre de précautions pour la préparation de cet alcaloïde qui, comme nous l'avons déjà dit, est un poison très-violent.

A une dose très-faible, il fait périr les animaux en exerçant une action stimulante sur la moelle épinière : il produit le *tétanos*, c'est-à-dire une raideur dans tous les membres qui détermine une mort affreuse. Si la strychnine est introduite par injection dans une veine, son effet est encore plus rapide. L'action vénéneuse des sels de strychnine est plus énergique que la base elle-même, ce qui tient à leur solubilité.

SECTION SEPTIÈME.

Brucine.

PRÉPARATION.

On retire cet alcali de l'écorce du *strychnos nux vomica*, et non du *brucœa antidysenterica*, comme on le croyait.

MM. Pelletier et Caventou l'ont également rencontré dans le fruit même du *strychnos nux vomica* (noix vomique), et dans la fève de Saint-Ignace, où elle accompagne la strychnine. Mais comme l'écorce du *strychnos* ne renferme que de la brucine, on s'en sert de préférence pour l'obtenir. A cet effet, après avoir réduit cette écorce en poudre, on la fait bouillir dans 5 fois son poids d'eau et 6 pour 100 d'acide sulfurique : on fait ainsi 3 décoctions. Après avoir réuni les liqueurs, on en sature l'excès d'acide par la chaux pour les évaporer des deux tiers. On décompose le sulfate de brucine par un lait de chaux; on recueille le précipité sur une toile, et après l'avoir lavé légèrement, et mis sécher, on le réduit en poudre. Ce précipité est ensuite traité par l'alcool bouillant, et la liqueur distillée au bain-marie presqu'à siccité. La matière restant dans le bain-marie est dissoute dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, et blanchie par le charbon animal. Après avoir filtré la solution, on la précipite par un alcali; le précipité est recueilli sur un filtre, lavé et mis à sécher pour le réduire en poudre. On le traite avec du charbon animal par l'alcool bouillant, et, par l'évaporation spontanée, la brucine cristallise.

On peut également extraire cet alcaloïde des eaux-mères provenant de la cristallisation de la strychnine. Il suffit de les concentrer par évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, la brucine cristallise par le refroidissement : on la purifie par voie de dissolution et de cristallisation dans l'alcool.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La brucine cristallise en prismes droits à base rhombe. Si la cristallisation s'est opérée promptement, cette substance présente des écailles nacrées ayant l'apparence de l'acide borique. Sa saveur est très-amère et persistante. Elle peut se dissoudre dans 500 fois son poids d'eau à + 100° C. et dans 850 fois son poids d'eau froide. Elle est insoluble dans l'éther et dans les huiles, mais l'alcool en dissout une quantité notable. De même que la strychnine, elle peut se combiner avec les acides et former des sels cristallisables affectant des formes constantes et régulières.

L'acide azotique concentré la colore en rouge amarante; ce fait n'a pas lieu pour la strychnine.

Un fait également digne de remarque, c'est que cette coloration se manifeste par l'action de la pile, sur la brucine ou sur ses sels; cette propriété peut servir à la distinguer de la plupart des autres alcaloïdes, notamment de la morphine, qui est également colorée en rouge par l'acide azotique.

COMBINAISON DE LA BRUCINE AVEC LES ACIDES.

SULFATE DE BRUCINE.

On le prépare en traitant la brucine par l'acide sulfurique étendu d'eau. La liqueur, évaporée lentement, laisse cristalliser le sel par le refroidissement. Il est composé de :

Brucine	91.16
Acide sulfurique	8.84
	100.00

SECTION HUITIÈME.

Delphine.

PRÉPARATION.

On fait bouillir dans l'eau les semences de staphisaigre (*delphinium staphiagria*), après les avoir pilées ; on ajoute à la liqueur 1/16 du poids des semences, d'acide sulfurique, et l'on soutient l'ébullition pendant deux heures ; on décante, et l'on fait deux autres décoctions avec la même addition d'acide. Après avoir réuni ces trois décoctions, on les réduit à 1/4, et l'on précipite par un lait de chaux. On met à égoutter le précipité, on le lave et puis on le fait sécher ; et après l'avoir réduit en poudre, on l'épuise par l'alcool bouillant. Les liqueurs alcooliques sont distillées, et la matière grasse est traitée par l'acide sulfurique faible, et blanchie par le charbon ; on filtre, puis on précipite la delphine par la potasse. Le précipité est recueilli sur un filtre, mis à sécher, et traité de nouveau par l'alcool et le charbon. La solution étant filtrée laisse précipiter, par l'évaporation spontanée, la delphine sous la forme d'une poudre blanche pulvérulente.

Ses principales propriétés sont d'être peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, de verdir le sirop de violettes, et de se combiner aux acides. Lorsqu'on la chauffe, elle se ramollit comme la cire, et devient dure et cassante par le refroidissement.

La delphine peut se combiner aux acides et former des sels. Si les acides puissants sont à l'état de concentration, ils la décomposent ; mais étendus d'eau, ils s'y unissent et produisent des sels neutres.

SECTION NEUVIÈME.

Vératrine.

PRÉPARATION.

On se procure la vératrine en faisant plusieurs décoctions de sébadille (*veratrum sebadilla*), et en filtrant la liqueur, que l'on évapore pour en diminuer le volume. On verse ensuite dans ce liquide de l'acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de précipité. Après avoir filtré la solution, on y fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique qui précipite l'excès de plomb à l'état de sulfure. On fait chauffer la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique et après l'avoir filtrée, on la fait bouillir avec un excès de magnésie. Par ce moyen, on décompose l'acétate de vératrine, et celle-ci se précipite avec l'excès de magnésie. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau et mis à sécher. On le traite ensuite, après l'avoir réduit en poudre, par l'alcool bouillant et le charbon animal; on filtre, puis on abandonne la solution à une évaporation spontanée, d'où elle s'en sépare sous la forme d'une poudre blanche.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La vératrine est blanche et pulvérulente. Elle n'a pas d'odeur; mais portée en substance dans les fosses nasales, elle provoque des éternuements violents qui peuvent produire des accidents plus ou moins graves. Sa saveur est d'une âcreté extrême sans amertume; elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, et l'est un peu moins dans l'éther. Elle ramène au bleu le tournesol rougi, et peut former, avec les acides, des sels incristallisables qui, par le refroidissement, se prennent en masse et ont l'apparence de la gomme. Le sulfate acide présente seul des rudiments de cristaux. La composition de ce sel est :

Vératrine.	93.723
Acide sulfurique.	6.277
	100.000

SECTION DIXIÈME.

Sébadilline.

Cet alcaloïde a été découvert par M. Couerbe dans la semence de la sébadille, où il accompagne toujours la véra-

trine. Il suit de là que la vératrine, obtenue comme nous venons de l'indiquer, n'est pas à l'état de pureté, puisqu'elle contient la nouvelle base ; il faut donc traiter la vératrine obtenue d'après le procédé que nous avons indiqué, par l'éther sulfurique, qui dissout la sébadilline et laisse intacte la vératrine.

Après avoir évaporé la solution éthérée, on purifie le résidu en le dissolvant dans l'alcool bouillant, en y tenant en suspension du charbon animal, puis filtrant la solution alcoolique et l'évaporant. Le résidu est de nouveau traité par l'eau bouillante, d'où, par le refroidissement, il s'en sépare des cristaux aiguillés agglomérés sous forme d'étoiles. La sébadilline diffère de la vératrine en ce que la première est soluble dans l'eau et dans l'éther, et qu'elle peut cristalliser, tandis que la seconde est incristallisable et insoluble dans ces deux agents. La sébadilline s'unit aux acides et peut former des sels.

SECTION ONZIÈME.

Ménispermine.

La ménispermine a été trouvée dans le fruit du *menispermum cocculus*, ou coque du Levant, par MM. Pelletier et Couerbe. Pour la séparer, on traite par l'alcool bouillant la coque du Levant, après l'avoir préalablement concassée. La solution alcoolique est soumise à la distillation pour en retirer l'alcool. Le résidu est composé de ménispermine, de picrotoxine et de quelques matières étrangères. Ce résidu, ou extrait alcoolique, est traité par l'eau bouillante, qui dissout la picrotoxine. La matière restante est traitée par l'acide acétique, qui dissout la ménispermine et une substance non alcaline que MM. Pelletier et Couerbe ont désignée sous le nom de *para-ménispermine*. La solution acide est décomposée par l'ammoniaque ; le précipité est traité par l'alcool bouillant, d'où, par une évaporation convenablement ménagée, la ménispermine cristallise, tandis que la para-ménispermine reste en solution.

La ménispermine cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est blanche, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle s'unit aux acides et forme des sels. Le sulfate cristallise en aiguilles prismatiques.

SECTION DOUZIÈME.

Emétine.

ÉMÉTINE COLORÉE.

On traite l'ipécacuanha réduit en poudre par l'éther sulfurique; opération qui peut se faire dans une cornue (pl. 3, fig. 46).

On reitère cette opération jusqu'à ce que ce véhicule n'exerce plus d'action sur l'ipécacuanha. Par ce moyen, on le débarrasse d'une certaine quantité de matière grasse. On traite, dans un alambic, la poudre ainsi épuisée par l'alcool à 0,98° C. et bouillant. On répète ce traitement tant que l'alcool se charge de principes solubles, puis on réunit les solutions alcooliques pour les distiller jusqu'à siccité. Le résidu de cette distillation, qui doit se faire au bain-marie, est alors dissous dans l'eau froide; celle-ci dissout l'émétine et laisse intacte une matière qui a de l'analogie avec la cire, plus un peu de matière grasse échappée à l'action de l'éther. On filtre la solution, que l'on mêle avec du carbonate de magnésie, pour saturer l'acide gallique libre qui se trouve dans l'émétine. On filtre de nouveau, et les liqueurs sont évaporées en consistance d'extrait : dans cet état, on étend l'émétine sur des assiettes que l'on place à l'étuve pour en achever la dessiccation; ensuite on la détache et on la renferme dans des flacons bouchés.

L'émétine, ainsi obtenue, est sous la forme d'écailles transparentes, d'une couleur rouge brunâtre et d'une saveur amère; elle est soluble dans l'eau et l'alcool. Dans cet état, elle est employée comme médicament.

ÉMÉTINE PURE.

Pour obtenir l'émétine pure, on suit le procédé que nous venons d'indiquer pour la préparation de l'émétine colorée; seulement il faut le modifier lors du traitement par le carbonate de magnésie. Ainsi, au lieu de précipiter la solution aqueuse par le carbonate, on la fait bouillir avec de la magnésie caustique, dans la proportion de 6 pour 100 d'ipécacuanha. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, on le fait sécher pour le réduire en poudre, puis on le traite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. On distille les solutions alcooliques, et le résidu est combiné à l'acide sulfurique, puis traité par le charbon animal : la dissolution est précipitée par un alcali qui en sépare l'émétine sous la forme d'une poudre blanche.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'émétine est blanche, pulvérulente, très-friable, inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide; elle fond et se liquéfie à 50° C. Elle est soluble dans les acides et forme des sels difficilement cristallisables. Elle est précipitée de ses dissolutions par l'infusion de noix de galle.

USAGES.

On s'en sert en médecine comme succédanée de l'ipécacuanha. Comme cette base est extrêmement vénéneuse, on ne doit l'administrer qu'à des doses très-faibles.

SECTION TREIZIÈME.

Solanine.

Cette base végétale fut découverte par M. Desfosses dans les baies de la morelle (*solanum nigrum*), les feuilles et les tiges de la douce-amère (*solanum dulcamara*). On la retire des baies de la morelle en versant sur le suc, préalablement filtré, de l'ammoniaque. Il se précipite une matière grisâtre qui, recueillie sur un filtre, et lavée avec de l'eau, est traitée par l'alcool bouillant, d'où par l'évaporation, la solanine se dépose. Ainsi obtenue, la solanine est en poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'éther et l'huile d'olive, soluble, au contraire, dans l'alcool. Elle s'unit aux acides et forme des sels neutres.

La solanine est très-vénéneuse. Elle a encore été trouvée dans les germes des pommes de terre.

SECTION QUATORZIÈME.

Atropine.

L'atropine existe dans les feuilles, les tiges et la racine de la belladone (*atropa belladona*). Pour l'en extraire, on traite la racine sèche et réduite en poudre par 3 fois son poids d'alcool froid, que l'on fait digérer pendant plusieurs jours. Pour en retirer l'alcool, on soumet à l'action de la presse, et le résidu est traité une seconde fois par la même quantité d'alcool. La solution alcoolique est filtrée, puis on y ajoute 1/24 du poids de la racine, d'hydrate de chaux. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures, temps pendant lequel il faut avoir le soin d'agiter la liqueur. La solution est

filtrée pour en séparer un dépôt abondant qui s'est formé. Pour en retirer la chaux, on y verse un léger excès d'acide sulfurique, et le sulfate de chaux est séparé par la filtration. Après avoir distillé la moitié de l'alcool, on fait évaporer lentement, après l'avoir étendu de 6 à 8 fois son poids d'eau. Lorsque tout l'alcool est dégagé, on filtre la solution que l'on évapore des deux tiers. On y verse ensuite à froid, et lentement, une solution concentrée de carbonate de potasse, tant qu'il se forme un précipité. Après avoir séparé le dépôt, on y verse de nouveau du carbonate de potasse qui précipite l'atropine sous forme gélatineuse; on laisse le précipité s'agglomérer, puis on filtre, et on fait sécher entre des feuilles de papier. L'atropine n'est pas encore pure : il faut la dissoudre dans l'alcool bouillant, 5 à 6 fois son poids, puis étendre de 6 à 8 fois son volume d'eau la liqueur alcoolique. L'atropine cristallise par le repos.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ainsi préparée, l'atropine se présente sous la forme de prismes soyeux, incolores; sa saveur est légèrement amère. Elle est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Une de ses propriétés remarquables, c'est de dilater promptement la pupille. Elle s'unit facilement aux acides et forme des sels plus ou moins cristallisables.

SECTION QUINZIÈME.

Picrotoxine.

PRÉPARATION.

On extrait la picrotoxine des coques du Levant (*menispermum cocculus*). Après avoir mondé le fruit, on l'épuise par l'eau bouillante; on filtre, et la liqueur est amenée à consistance d'extrait mou par une évaporation lente.

L'extrait aqueux est épuisé à chaud par l'alcool; la solution alcoolique filtrée, est abandonnée pendant plusieurs jours pour la dépouiller de l'huile concrète enlevée à l'extrait, et qui se condense sur les parois du vase sous la forme de globules blancs, opaques et comme cristallisés. On filtre de nouveau la liqueur et on l'évapore à siccité en vase clos.

Le résidu de cette évaporation offre une matière très-grenue, très-acide, très-amère, soluble en partie dans l'eau, et composée de *ménispermate de picrotoxine*, de partie colorante, et d'une certaine portion de matière huileuse. Après

l'avoir délayée dans un peu d'eau, on la mêle avec la sixième partie de son poids de magnésie calcinée, qui forme, avec l'acide et la graisse végétale, un composé insoluble. Le mélange est ensuite desséché à l'étuve et réduit en poudre. On le traite par l'alcool à 80° centés., jusqu'à ce que ce véhicule cesse de se colorer; on ajoute à la solution alcoolique du charbon animal, qui la décolore presque instantanément, et l'on obtient, par l'évaporation de cette liqueur, la picrotoxine à l'état de cristaux irréguliers. Ceux-ci sont repris par l'alcool bouillant à 80° centés., et le solutum abandonné à une évaporation lente; et la picrotoxine, qui est insoluble dans l'eau, cristallise.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La picrotoxine, ainsi obtenue, est blanche, brillante, demi-transparente, et cristallise sous la forme de prismes quadrangulaires. Elle est sans odeur et d'une amertume insupportable. L'eau n'exerce que peu d'action sur elle; l'alcool, au contraire, la dissout; elle verdit les couleurs bleues végétales, et peut s'unir aux acides et former des sels susceptibles de cristalliser, lesquels s'obtiennent directement. Le sulfate est composé de :

Picrotoxine.	90.01
Acide sulfurique.	9.99
	100.00

SECTION SEIZIÈME.

Violine.

Cet alcaloïde a été découvert par M. Boullay, dans les différentes parties du *viola odorata*. Nous ne pouvons mieux faire que de rapporter ici le procédé de ce savant chimiste.

Il consiste à traiter la racine sèche concassée par l'alcool, à l'épuiser par ce véhicule de tout ce qu'elle contient de soluble, à réunir ensuite les liqueurs alcooliques pour les soumettre à la distillation, puis à évaporer le résidu jusqu'à consistance d'extrait; à malaxer cet extrait dans l'eau distillée pour séparer l'émétine de la matière grasse et de la chlorophille; à évaporer à une douce chaleur la solution aqueuse retirée de l'extrait, et qui contient la violine unie à l'acide malique. Lorsque la solution est amenée à l'état d'extrait, on épuise cet extrait par de l'alcool absolu, et la solution alcoolique est ensuite traitée par l'acide sulfurique très-faible. On précipite la violine de cette dissolution par la magnésie caus-

tique ou la *chaux délitée* (ou même encore par le carbonate de plomb en excès). On recueille le précipité, on le lave à l'eau froide, puis on le traite ensuite par l'alcool ; on évapore à siccité les solutions alcooliques, en remuant pendant l'évaporation. De cette manière, on obtient la violine sous forme de poudre jaune, qui attire encore un peu d'humidité de l'air. Pour la purifier, on l'abandonne pendant quelques jours dans l'eau distillée. La partie colorante se dissout dans l'eau, tandis que la violine reste insoluble sous la forme d'une poudre blanche.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La violine est sous forme pulvérulente; elle est à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, verdit les couleurs bleues végétales, peut s'unir aux acides et former des sels. Elle possède les mêmes propriétés médicales que l'émétine.

SECTION DIX-SEPTIÈME.

Nicotine.

Cet alcaloïde existe dans une forte proportion dans certaines variétés de tabac. Il a acquis une triste célébrité dans l'affaire *Bocarmé*, l'une des plus retentissantes dont les annales judiciaires aient gardé le souvenir.

Pour obtenir cet alcaloïde, on procède de la manière suivante : on fait bouillir à plusieurs reprises, avec de l'eau, des feuilles de tabac hachées. On filtre le liquide provenant de ces traitements, et on l'évapore jusqu'à consistance d'extrait. Cet extrait est introduit dans un flacon contenant de l'alcool à 90° centés. ; on agite fortement le mélange et on l'abandonne ensuite à une digestion de vingt-quatre heures. Après ce laps de temps, on décante le liquide alcoolique et on l'évapore par la distillation au bain-marie, jusqu'à consistance de miel. Le nouvel extrait est traité par de la potasse caustique pure; au bout de quelques heures, on ajoute un poids d'éther rectifié huit fois plus grand que celui de l'extrait, et l'on agite fortement. Ce dernier dissout la nicotine, ainsi que quelques substances étrangères. On décante la solution éthérée de dessus le dépôt, et l'on y ajoute une certaine quantité d'acide oxalique en poudre. Cet acide se combine avec la nicotine et forme un oxalate de cette base qui se dépose au fond du vase sous la forme d'un liquide oléagineux d'une couleur jaunâtre. On le sépare du liquide surnageant, puis on le lave à plusieurs reprises avec de l'éther froid.

L'oxalate de nicotine ainsi purifié est décomposé par un

léger excès de potasse caustique pure. On traite le mélange par l'éther, qui en sépare la nicotine. On décante la dissolution éthérée et on la soumet à la distillation au bain-marie. L'éther distille d'abord presque incolore, mais les dernières parties sont colorées en jaune; on ne peut les séparer complètement qu'en maintenant la cornue dans un bain d'huile chauffé à + 140° C. environ. Enfin, pour obtenir la nicotine aussi pure que possible, il faut la distiller au milieu d'un courant de gaz hydrogène pur et sec.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La nicotine est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur qui rappelle celle du tabac. Sa densité est de 1,050; elle est par conséquent plus dense que l'eau. Elle bout à +245° C., sous la pression de 0,76 de mercure; mais comme elle éprouve une décomposition partielle à cette température, on ne peut la distiller sans altération que dans un courant de gaz hydrogène. Exposée à une température supérieure à + 300° C., elle se décompose complètement.

La nicotine est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses dissolutions ont une réaction fortement alcaline et ramènent au bleu la teinture rouge de tournesol. Par son exposition à l'air, elle en absorbe rapidement l'oxygène et se transforme en une matière brune.

Combinée aux acides, elle fournit des sels très-solubles et difficilement cristallisables. Leur étude, encore très-imparfaite, ne nous permet pas d'en décrire ici les divers modes de préparation; d'ailleurs ces sels n'ont reçu jusqu'ici aucune application utile, et, de même que la nicotine, ils exercent une action vénéneuse extrêmement énergique sur l'économie animale.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur l'étude des alcalis organiques; un grand nombre de travaux ont été publiés par divers chimistes sur cette classe de corps; mais il est probable que pour plusieurs d'entre eux, les connaissances acquises sur leur nature et leurs propriétés sont encore vagues et incertaines; aussi ces considérations nous ont engagé à ne parler que des alcaloïdes les plus importants et dont l'existence est bien constatée.

Indépendamment des alcaloïdes naturels, on connaît aussi des alcaloïdes artificiels; ils s'obtiennent par des réactions chimiques; ils diffèrent de la plupart des alcaloïdes naturels, en ce qu'ils ne renferment pas d'oxygène et qu'ils sont presque tous volatils. Etant jusqu'à présent sans emplois, nous n'en décrirons pas la préparation.

CHAPITRE III.

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES.

Les matières colorantes sont très-nombreuses; nous ne nous occuperons ici que des plus importantes et nous ferons précéder leur étude de quelques considérations générales sur les propriétés qui les distinguent : dans l'étude que nous ferons de chacune d'elles en particulier, nous indiquerons leur provenance, leurs caractères physiques et chimiques et les divers produits qu'elles peuvent fournir aux arts.

Ces matières sont importantes par rapport à leurs applications aux arts. A l'exception de la cochenille, on les rencontre inégalement répandues dans les divers organes des végétaux, mais elles y existent rarement à l'état de pureté. Presque toujours elles s'y trouvent soit unies aux autres principes des plantes, soit combinées entre elles; aussi leur extraction présente ordinairement de grandes difficultés et on ne parvient à les obtenir à l'état de pureté que par des procédés aussi délicats que compliqués.

Les principes colorants n'existent pas toujours dans les végétaux; mais ils peuvent se former soit sous l'influence de certains agents chimiques, soit par la fermentation. C'est sur ce dernier moyen que repose la préparation de l'indigo.

Les matières colorantes sont, en général, insipides, solides, inodores lorsqu'elles sont dans leur état naturel. Leurs couleurs varient à l'infini; elles sont rouges comme la cochenille, la garance et l'orseille; ou jaunes comme le curcuma, le roucou, le bois jaune et la gaude : quelquefois bleues comme le pastel et l'indigo. Elles se décomposent lorsqu'on les chauffe au contact de l'air à une température de + 150 à 200° centigrades. Cependant quelques-unes se volatilisent sans décomposition, comme l'*indigotine* et l'*alizarine*.

Les matières colorantes s'altèrent presque toutes au contact de l'air, surtout sous l'influence de la lumière solaire. Elles absorbent l'oxygène de l'air et blanchissent. Quelques-unes sont détruites entièrement, d'autres, au contraire, résistent (1).

(1) On emploie quelquefois ce moyen pour déterminer le degré de stabilité des couleurs; toutes circonstances égales d'ailleurs, les couleurs qui résistent pendant huit ou

Leur solubilité est très-variable. L'eau en dissout un grand nombre ; d'autres ne sont solubles que dans l'alcool et l'éther. Elles communiquent ordinairement leur couleur au liquide dissolvant. Cependant quelques-unes ne cèdent aucun principe colorant à ces menstrues. L'indigo, par exemple, n'est complètement soluble que dans l'acide sulfurique concentré.

Les oxydes métalliques et les acides modifient presque toujours la nuance des matières colorantes ; mais l'action de ces agents n'est pas identique. Les premiers leur communiquent une nuance plus foncée et plus intense ; les seconds les éclaircissent, surtout lorsqu'ils sont étendus.

Parmi les matières colorantes, il en existe un certain nombre qui peuvent former de véritables combinaisons avec les oxydes métalliques, notamment avec l'alumine et l'oxyde d'étain. Dans les arts, on utilise ces réactions pour la préparation des laques, qui sont des combinaisons de matières colorantes avec l'alumine ou l'oxyde d'étain, comme nous le verrons bientôt.

Le charbon très-divisé possède la propriété très-remarquable d'absorber les matières colorantes en dissolution dans l'eau sans les altérer. Il les abandonne de nouveau lorsqu'on ajoute à l'eau une petite quantité de potasse ou de soude. On utilise cette propriété dans l'industrie pour distinguer le noir neuf du noir qui a servi. Lorsqu'on traite le noir neuf avec un alcali en dissolution, le liquide reste incolore : avec le vieux noir il se colore fortement ; nous avons décrit ce mode d'essai dans le premier volume.

Le chlore humide attaque et détruit toutes les matières colorantes organiques ; il les décolore en leur enlevant de l'oxygène. L'acide sulfureux les décolore également, mais l'action est plus lente.

Le chlore et l'acide sulfureux ne sont pas les seuls agents chimiques qui puissent détruire les matières colorantes. Cette propriété, quoique moins énergique, est commune à un grand nombre de corps réducteurs, parmi lesquels nous citerons l'hydrogène naissant, l'acide sulfhydrique et certains oxydes métalliques, au minimum d'oxydation.

Nous allons maintenant traiter de chaque matière colo-

dix jours à l'action de l'air, sans éprouver d'altération notable, sont considérées fixes et de *bon teint*. Celles, au contraire qui, étant soumises à la même épreuve, se décolorent ou s'altèrent rapidement, sont classées parmi les couleurs changeantes ou de *mauvais teint*. Contrairement à l'opinion généralement admise, M. Chevreul fait remarquer que l'air humide altère moins les couleurs que l'air sec. E. L.

rante en particulier; mais nous ne nous occuperons que de celles qui sont employées dans la teinture ou qui peuvent fournir des produits utiles aux arts.

SECTION PREMIÈRE.

Garance.

Parmi les substances colorantes, la garance est sans contredit celle qui tient le premier rang. C'est la racine du *rubia tinctorum*, famille des rubiacées. On n'en cultive qu'une seule espèce en Europe, dans le Levant, en France et en Hollande.

En France on en connait deux variétés, d'après les pays où elle est cultivée : 1° la garance d'Avignon; 2° la garance d'Alsace.

La racine rouge d'Avignon, dite de *palus*, est plus riche en matière colorante que la jaune ou rosée, quoiqu'elle provienne de la même plante, différence produite par la nature du sol. La racine du *palus*, comme l'indique son nom, est cultivée dans un terrain sablonneux et marécageux : la jaune ou rosée l'est au contraire dans les terres grasses et fortes. La garance cultivée dans un climat chaud donne une couleur plus solide, contient plus de matières colorantes et fournit des rouges qui résistent mieux aux opérations de l'avivage. L'âge de la racine influe encore sur la quantité de matière colorante rouge. C'est vers la fin de la troisième année que l'on doit récolter cette racine : dans la première et la deuxième, les parties jaunes et fauves sont beaucoup plus abondantes que dans la troisième, et ce n'est qu'à la fin de la troisième année qu'elles sont en maturité.

Pour récolter la garance, on l'enlève de terre et on la fait sécher sous des hangars, et même sur le sol si le temps le permet. On achève la dessiccation dans des étuves dont la température est de 35 à 40° C.; elle est terminée lorsqu'en ployant la racine elle casse net. On en détache ensuite la terre en les battant sur des claies. Les parties qui en sont détachées sont la terre, le chevelu et une portion de l'épiderme. Elles sont mises de côté, et portent le nom de *billon*.

On divise les garances du commerce en quatre espèces : 1° *en garance du Levant* (alizari), 2° *en garance d'Avignon*, 3° *en garance de Hollande*, 4° *en garance d'Alsace*. Chacune de ces espèces est ensuite divisée suivant son mode de préparation.

1° *Alizari*. On donne ce nom aux racines entières de ga-

rance, que l'on désigne sous le nom du pays d'où on les retire. Ainsi l'on dit : *alizari du Levant*, *alizari d'Avignon*, etc.

2° *Garance non robée*. On désigne ainsi la garance moulue entière.

3° *Garance grappe* ou *robée*. Avant de moudre la garance, on la sépare, au moyen du blutoir, de sa pellicule corticale.

4° *Garance mulle*. On désigne ainsi les parties de la garance séparées au moyen du van et du blutoir.

5° *Garance SF*. Garance séchée et moulue sans séparation de l'épiderme.

6° *Garance SFF*. Garance SF moulue et séparée du parenchyme.

7° *Garance extra-fine*. Elle s'obtient en la passant à la meule, séparant la partie intérieure de la racine.

La matière colorante n'est pas répandue uniformément dans toutes les parties de la racine; on a reconnu que l'écorce donne trois fois plus de matière colorante que le ligneux. Cette écorce est grasse et résineuse, plus épaisse dans les plantes en maturité que dans les jeunes; elle est d'un brun foncé, et plus pesante que la partie ligneuse. A la troisième année, son épaisseur est d'un tiers du rayon de la racine.

Les garances d'Alsace contiennent plus de substances mucilagineuses, amères et sucrées, que celles d'Avignon; il est même probable que c'est à la présence de ces diverses substances qu'elles doivent la propriété de fermenter lorsqu'elles sont mises en tonneaux. Une longue pratique a démontré que cette garance rend mieux en teinture après cette fermentation, qui s'opère dans l'espace de six mois; elle se prend alors en masse, et gagne en poids jusqu'à la cinquième année. La *garance d'Avignon* ne subit point de fermentation, ce qui tient sans doute à son mode de préparation.

COMPOSITION DE LA GARANCE.

La composition de la garance n'est pas encore établie d'une manière précise. Plusieurs mémoires ont été successivement publiés sur cet objet à des époques différentes. Parmi ceux-ci nous distinguerons les travaux de MM. Robiquet et Colin, de MM. Gauthier et Persoz, de M. Kuhlmann et de M. Houtou-Labillardière. Ils ont jeté un grand jour sur les propriétés de la garance, mais pas assez pour pouvoir prononcer d'une manière définitive sur sa matière

colorante. Déjà en 1823, M. Kuhlmann publia un travail d'où il résultait que la garance était composée de :

Principe colorant rouge,
— fauve,
Ligneux,
Acide végétal (1),
Gomme.
Matière azotée,
— mucilagineuse,
— sucrée,
— amère,
Résine odorante,
Sels inorganiques sans sulfate de magnésie.

En 1826 et 1827, MM. Robiquet et Colin, après de nombreuses recherches, sont parvenus à extraire de la garance deux principes colorants, qu'ils ont désignés sous les noms d'*alizarine* et de *purpurine*. Ces deux mémoires sont consignés dans les *Annales de Physique et de Chimie*, année 1827.

ALIZARINE.

MM. Robiquet et Colin préparent l'alizarine de la manière suivante : on fait macérer pendant dix minutes 1 kilogramme de garance d'Alsace avec 3 kilogrammes d'eau ; on passe par une toile serrée, en soumettant le tout à l'action de la presse. La solution aqueuse, abandonnée à elle-même, se prend en gelée, et présente l'apparence de flocons gélatineux. On recueille cette espèce de gelée sur une toile, on la presse pour la dessécher. Après l'avoir réduite en poudre, on la traite par l'alcool bouillant. On distille la liqueur au cinquième de son volume ; on y ajoute alors un très-léger excès d'acide sulfurique, et on étend de plusieurs litres d'eau. Il se forme un précipité de couleur tabac d'Espagne ; on le sépare et on le lave pour le débarrasser de l'acide sulfurique qu'il peut retenir. Ce précipité est l'alizarine impure ; il est légèrement acide, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Les alcalis le dissolvent, et se colorent en violet s'ils sont concentrés ; les eaux de baryte, de strontiane et de chaux précipitent en bleu. L'eau d'alun ne la dissout que faiblement ; les alcalis en précipitent une laque brune. Chauffée, elle se sublime et fournit des cristaux aiguillés.

(1) M. Chevreul présume que cet acide est de l'acide pectique.

Ce précipité, dissous dans de l'ammoniaque et épaissi avec de la gomme, fournit, par l'impression sur coton mordancé en alumine et fixé à la vapeur, une couleur rouge ou rose qui ne le cède en rien aux rouges garancés. Mais cette matière colorante est d'un prix trop élevé pour être employée dans les arts. M. Kopp est récemment parvenu à l'obtenir par un procédé simple et manufacturier que nous croyons devoir reproduire.

NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DE L'ALIZARINE, PAR M. KOPP, CHIMISTE.

Ce procédé, dont M. Gauthier de Claubry a rendu compte dans un rapport étendu, adressé à la Société d'encouragement, mérite de fixer l'attention, à raison de son importance industrielle : « La variété des résultats obtenus dans la teinture et l'impression des étoffes, par l'emploi de la garance, dit le savant rapporteur, a dû conduire les chimistes à rechercher les moyens d'obtenir de cette plante des produits plus purs et de nature à mieux satisfaire à toutes les conditions de solidité et d'éclat qu'on devait attendre de leur emploi, comparé à celui de la garance elle-même.

» Les travaux entrepris dans cette voie n'avaient conduit, sous le point de vue scientifique, à aucun résultat véritablement satisfaisant, lorsque, soumettant à l'action de la chaleur un produit complexe, dans lequel ils étaient loin de soupçonner l'existence d'un produit immédiat coloré, Robiquet et Colin obtinrent l'*alizarine*, substance caractérisée par sa volatilité, sa cristallisation, la couleur de sa dissolution dans l'éther, et la solidité des teintes qu'elle communiquait aux tissus, mais surtout par son peu de solubilité dans la dissolution d'alun qui fournit, avec la garance, des couleurs si brillantes et d'une puissance tinctoriale si bien constatée ; tandis que la purpurine qu'ils obtinrent par d'autres procédés, joignait à l'éclat des teintes, la solubilité dans l'alun et une fugacité relative.

» Les produits que nous désignâmes à la même époque, M. Persoz et moi, sous le nom de *matière rouge* et de *matière rose*, prouvaient que l'alizarine était loin de représenter le produit tinctorial de la garance, de même que des recherches de M. Kuhlmann, antérieures à celles de Robiquet et de Colin, il résultait que cette racine renfermait une matière jaune qu'il avait nommée *xanthine*.

» Le procédé primitif de ces deux chimistes ne pouvait être considéré que comme un moyen de démontrer que la garance était susceptible de fournir, par l'action de la cha-

leur, la remarquable substance que nous venons de signaler; vouloir, par ce moyen, se la procurer comme substance tinctoriale, était chose à laquelle on ne pouvait songer : aussi, ce n'est que quand Robiquet et Colin eurent démontré que traitée par l'acide sulfurique, la garance fournit, comme résidu, un produit d'où peut être extraite l'*alizarine*, que cette substance a pu venir prendre rang au nombre des matières tinctoriales. Ce produit, pour lequel Robiquet et Colin prirent, avec M. Lagier, un brevet d'invention, a été particulièrement désigné sous le nom de *garancine*, et sa préparation, modifiée de diverses manières, fournit à la teinture et à l'impression, un élément d'une grande importance. »

C'est de la *garancine* que M. Kopp extrait l'alizarine, en soumettant cette substance à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. La pl. 14, fig. 251, donne une coupe perspective de l'appareil employé pour cette opération.

A, générateur de vapeur; B, prise de vapeur; C, four à surchauffer la vapeur qui s'y rend de la prise B par le tuyau D; E, tuyau pour la sortie de la vapeur surchauffée; G, H, robinets destinés à régler à volonté la quantité de vapeur que l'on veut surchauffer.

Ainsi, le robinet G étant fermé et le robinet H étant ouvert, toute la vapeur sortant du générateur passe dans l'appareil surchauffeur et y acquiert une température de + 300 à + 350° centigrades; si, au contraire, c'est le robinet G qui est ouvert et le robinet H fermé, la vapeur ne se surchauffe pas et continue directement sa course pour arriver dans la chambre M; si enfin, les deux robinets sont à moitié ouverts, la moitié de la vapeur vient se surchauffer, tandis que l'autre moitié reste à l'état ordinaire, et toutes deux arrivent ensemble dans la capacité M, où leur mélange s'opère.

M, chambre en fonte de forme sphérique, divisée en deux compartiments par une cloison verticale, percée de trous, que la figure indique en traits ponctués; cette cloison est destinée à favoriser le mélange intime de la vapeur surchauffée et de la vapeur ordinaire, en les forçant à traverser les trous dont elle est munie pour passer d'un compartiment à l'autre de la chambre. I est un thermomètre placé dans le second compartiment de la chambre M, pour indiquer la température du mélange des deux vapeurs. Tous les tuyaux de la chambre de fonte doivent être recouverts d'une couche épaisse de substances peu conductrice de la chaleur.

J, cylindre en cuivre contenant de la garancine sèche, en

morceaux de la grosseur d'une noix, et disposés entre deux diaphragmes : ce cylindre communique avec la chambre M, au moyen d'un tuyau à robinet K. N, autre cylindre enveloppant concentriquement le cylindre J, et communiquant également avec la chambre M, à l'aide d'un tuyau à robinet L, qui sert à faire circuler la vapeur autour du cylindre J; l'excès de cette vapeur se dégage dans l'air par le tube à robinet O; R est l'appareil réfrigérant dans lequel les produits de la distillation se rendent par le tuyau P communiquant avec le cylindre J.

Cela posé, voici la marche de l'opération : le four à surchauffer la vapeur d'eau ayant été porté à la température de + 350° C., et le cylindre J étant rempli de garancine, on commence par faire circuler dans le cylindre N de la vapeur surchauffée dont on élève graduellement la température à + 180° C. Le cylindre J et la garancine ayant acquis bientôt cette même température, on ouvre le robinet K qui donne accès, dans le cylindre, à la vapeur surchauffée, puis on élève la température à + 200°, et on la porte peu à peu à + 220°, à + 230°, et même vers la fin de l'opération, à + 240° C. La sublimation et la distillation de l'alizarine commencent à partir de + 200° C. environ. Il se dégage une vapeur jaune orangé qui se condense en poudre de la même couleur.

On peut diviser l'appareil réfrigérant en deux parties, dont l'une conserve une température voisine de + 100° C., et dont l'autre est complètement refroidie. La majeure partie de l'alizarine se condense dans la première, la vapeur d'eau entraînant un peu de matière colorante, principalement dans la seconde. La distillation terminée, on rassemble la poussière d'alizarine sur un filtre.

L'alizarine ainsi obtenue n'est pas chimiquement pure; mais elle peut, en cet état, être employée en teinture et en impression, notamment pour le garançage des foulards de soie façon de l'Inde.

PURPURINE.

La purpurine, la seconde matière colorante rouge de la garance, diffère de l'alizarine par sa composition; elle contient deux équivalents en moins de carbone. On la prépare en traitant la garance préalablement lavée, par une dissolution concentrée et bouillante d'alun épuré. Après 8 à 10 minutes d'ébullition, on obtient une liqueur rouge-brun que l'on sépare par la filtration. On ajoute à la liqueur filtrée de l'acide sulfurique en léger excès et on laisse reposer. Au

bout de quelques jours la purpurine s'est déposée au fond du vase sous la forme d'un précipité rouge; ce précipité ayant été séparé du liquide surnageant, est traité par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, pour dissoudre la petite quantité d'alumine qu'il retient : on le lave ensuite à l'eau et on le fait sécher. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on le dissout dans l'alcool. La dissolution convenablement évaporée laisse déposer, par le refroidissement, la purpurine, sous la forme d'une poudre cristalline d'un rouge très-pur.

La purpurine est sous forme d'une poudre cristalline d'un rouge plus prononcé que l'alizarine. Elle est plus soluble dans l'eau, qu'elle colore d'un rouge vineux. L'éther en dissout moins que de l'alizarine; la solution est d'une couleur rouge et abandonne des cristaux, les uns sont ponceau clair, et les autres ponceau foncé. Les alcalis la dissolvent et se colorent en rouge groseille; le précipité par les eaux de baryte, de strontiane et de chaux, est rougeâtre. Elle est très-soluble dans l'eau d'alun qui se colore en rouge rosé. Elle donne, ainsi que l'alizarine, avec les divers mordants d'alumine, toutes les couleurs qu'on produit par la garance. Le rouge d'Andrinople, obtenu par cette matière colorante, est plus intense et plus beau que celui que l'on obtient au moyen de l'alizarine.

MM. Robiquet et Colin décrivent, sous le nom de *charbon sulfurique*, une préparation que l'on peut employer avec avantage dans la teinture, avec d'autant plus de succès, que les étoffes sortant du bain de teinture ne sont presque pas colorées dans les parties qui doivent rester blanches. En traitant ce charbon sulfurique par l'alcool, on obtient un extrait dont on peut également tirer un parti avantageux.

Préparation du charbon sulfurique.

Sur 3 kilog. de garance d'Alsace, on verse par petites portions, et en remuant, 750 grammes d'acide sulfurique à 66 degrés. On laisse en contact pendant 48 heures, on lave ensuite avec une suffisante quantité d'eau pour enlever l'acide sulfurique, puis on fait sécher.

Nous ferons remarquer qu'en traitant la garance ayant déjà servi pour un garançage par l'acide sulfurique, on peut l'employer une seconde fois; mais alors il faut en employer une quantité plus grande que dans le premier cas.

MM. Gauthier de Claubry et J. Persoz ont proposé le moyen suivant pour isoler les matières colorantes de la garance.

On délaie dans 2 kilog. d'eau, 500 grammes de garance, on y ajoute 45 grammes d'acide sulfurique étendu d'eau, puis on y fait passer un courant de vapeur d'eau pendant 15 à 20 minutes La matière gommeuse qui oppose un obstacle au lavage de la garance, est convertie en sucre, on peut alors la laver à l'eau froide jusqu'à ce que le lavage ne soit plus acide. On traite ensuite la matière avec de l'eau aiguisée de carbonate de soude : deux traitements suffisent pour séparer la matière soluble dans ce liquide. En ajoutant à la liqueur alcaline de l'acide sulfurique, on précipite une matière que les auteurs regardent comme le principe rouge de la garance.

La garance, épuisée par l'eau alcaline, traitée par l'eau d'alun chaude, lui cède un principe colorant qu'on précipite par l'acide sulfurique. MM. Gauthier et Persoz désignent ce corps sous le nom de *principe rose*, et le considèrent analogue à la purpurine de MM. Robiquet et Colin.

Propriétés du principe rouge.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et laisse, par l'évaporation, un résidu à reflet cuivré et vert. Il est plus soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout également. Les alcalis le dissolvent et se colorent en rouge brique. Les carbonates alcalins le dissolvent; les solutions sont d'un jaune rougeâtre. Les acides le précipitent de ses dissolutions. Dissous dans l'eau de potasse avec un peu de protoxyde d'étain, il teint les étoffes en rouge sale. Chauffé, il donne à la distillation de l'alizarine, des produits non ammoniacaux et un charbon volumineux. Dissous dans l'ammoniaque, épaissi à la gomme et imprimé sur tissus mordancés en alumine, il donne des rouges briques et ternes par le fixage à la vapeur.

Principe rose.

En masse, il est d'une couleur rouge; divisé, il est d'un beau rose. Il est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, qu'il colore en un rouge cerise qui passe au violet par la potasse. Cette solution ne précipite pas les sels alumineux, ainsi que le fait la solution du principe rouge. L'éther le dissout et se colore en brun. La solution peut cristalliser. L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer; la solution est d'un rouge cerise; elle précipite par l'eau et les carbonates alcalins. Les alcalis caustiques le dissolvent en violet. Les carbonates alcalins le dissolvent et se colorent d'un rouge d'orseille. L'alun et les sels alumineux le dis-

solvent, la solution est d'une belle couleur rouge cerise, très-différente, sous ce rapport, de celle du principe rouge. Il donne à la distillation beaucoup plus d'alizarine que ce dernier.

FABRICATION DE LA GARANCINE.

La préparation désignée par MM. Robiquet et Colin, sous le nom de *charbon sulfurique*, n'est autre chose que le produit actuellement connu sous le nom de garancine. Seulement, comme le procédé de ces deux chimistes a subi d'importantes modifications, nous allons exposer le mode le plus usité pour préparer cette matière tinctoriale.

La première opération que l'on fait subir à la garance, est la macération, opération que l'on pratique en plaçant cette matière colorante dans un cuvier en bois blanc, muni d'un robinet au niveau du fond. La garance est arrosée avec de l'eau aussi pure que possible, de manière que ce liquide la recouvre entièrement. Au bout de 3 ou 4 jours, l'eau est soutirée du cuvier ; dès qu'on s'aperçoit qu'il n'en reste plus, on ferme le robinet et on ajoute une seconde fois de l'eau pure en quantité suffisante pour que la garance y soit encore une fois complètement immergée. Après un contact de 24 heures, le liquide est soutiré (1) ; et lorsque la garance est suffisamment égouttée, on la retire du cuvier et on l'introduit dans des sacs de toile, que l'on soumet à une pression énergique, sous une bonne presse. Après le pressurage, la matière est retirée des sacs, passée à travers un crible, puis étendue sur un sol dallé très-propre, en couche de 5 à 6 centimètres, jusqu'à dessiccation complète. Cette dessiccation n'est pas absolument indispensable ; cependant des expériences récentes ont démontré qu'elle favorisait beaucoup la transformation du principe jaune de la garance, en principe rouge insoluble dans les acides, ce qui augmente d'autant le produit en garancine.

La garance, ainsi préparée, peut être directement transformée en garancine. A cet effet, on place dans une cuve en bois doublée en plomb, et communiquant avec un générateur de vapeur (pl. 13, fig. 230), de la garance sèche préparée comme il est dit ci-dessus; cela fait, on ajoute 55 kilog. d'acide

(1) Cette macération à l'eau froide a pour objet de dissoudre les substances solubles qui se trouvent dans la garance, et parmi lesquelles se rencontre le sucre. En recueillant dans une cuve les eaux qui proviennent de ces lavages, et les abandonnant à la fermentation, on peut en extraire par la distillation tout l'alcool qu'elles contiennent.

E. L.

sulfurique à 66° Baumé, étendu dans 700 litres d'eau pure, et on brasse le mélange pendant 20 minutes environ, pour le laisser reposer pendant 3 ou 4 heures. Au bout de ce temps, on introduit la vapeur dans la cuve et l'on maintient le mélange en ébullition l'espace de 3 à 4 heures. Ce temps est suffisant pour détruire tous les principes immédiats de la garance et les convertir en une matière charbonneuse, tandis que la garancine, étant inattaquable par l'acide, reste intacte dans le mélange. On arrête alors l'introduction de la vapeur, et on verse dans la cuve 1800 litres d'eau froide. On agite vivement le tout et on laisse reposer et refroidir quelques heures, puis on soutire par le robinet le liquide acide; ce liquide, fortement chargé d'acide sulfurique, peut recevoir d'utiles applications pour la fabrication du sulfate d'alumine ou de fer.

La garancine reste dans la cuve; elle retient encore de l'acide et des substances étrangères qui lui communiquent une teinte noirâtre. Pour la purifier, on la jette sur un filtre, où on la lave avec de l'eau froide et pure, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient devenues d'une insipidité complète, ce qu'on reconnaît facilement lorsqu'elles ne rougissent plus la teinture de tournesol. On introduit alors cette substance dans des sacs, et on la soumet à l'action d'une bonne presse pour en enlever la plus grande proportion d'eau possible. Après cette opération, on la retire des sacs et on l'étend sur des châssis recouverts de toile, que l'on place ensuite dans des séchoirs à air chaud. MM. Gauthier et Feuchère ont trouvé un mode de séchage plus rapide et plus économique. Il consiste en des tables métalliques à doubles fonds, chauffées par la vapeur qui circule entre les deux fonds. La matière étendue sur le fond supérieur en couches minces, parvient promptement au maximum de sa dessiccation, et peut alors être livrée au commerce.

La garancine ainsi obtenue est une matière pulvérulente d'un brun foncé; elle contient, à l'état libre, les deux principes colorants essentiels de la garance : l'alizarine et la purpurine; de là son emploi dans la teinture et les impressions sur étoffes; son pouvoir colorant est, sous le même poids, quatre fois aussi fort que celui des meilleures garances commerciales; elle fournit des couleurs plus belles que la garance (1).

(1) Un de mes amis, l'honorable M. L. Duvivier de Streel, directeur et rédacteur en chef du *Moniteur des Intérêts matériels*, a fait connaître dans l'un de ses derniers numéros, un nouveau mode de préparation de la garancine dû à MM. Verdeil et Michel.

LAQUES DE GARANCE ET DE GARANCINE.

Comme nous l'avons dit plus haut, les laques sont des combinaisons de matières colorantes et d'alumine ou d'oxyde d'étain : elles ne possèdent pas toutes le même degré de fixité; celles de garance sont celles qui résistent le mieux à l'action de l'air et des agents chimiques. Parmi les divers moyens de les préparer, nous indiquerons les trois principaux.

Premier procédé.

Pour obtenir une laque d'une belle nuance rouge, il faut

Ce mode se distingue de ceux déjà connus par l'emploi de la chaux ou de toute autre base alcaline. Suivant les auteurs, ce traitement préalable permet d'extraire de la garance une quantité de garancine bien supérieure à celle que l'on obtient par les anciens procédés. Voici la manière d'opérer :

La garance ayant été moulue est placée dans un vaisseau convenable avec une quantité d'eau suffisante pour la recouvrir. Au bout de cinq à six heures, on ajoute peu à peu de la chaux éteinte, et on brasse jusqu'à ce que le mélange devienne rouge foncé ou violet (1).

Après l'addition de cette chaux, on maintient le mélange dans un état constant d'agitation, de manière à l'exposer le plus possible à l'action de l'air pendant un espace de vingt-quatre à trente-six heures (plus cette durée est longue, plus le succès est certain); ou bien on fait passer de l'air à travers le mélange pendant la même période de temps. Cela fait, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la chaux soit complètement neutralisée et qu'on ait obtenu une forte réaction acide.

On jette le tout sur un filtre pour séparer la liqueur de la portion solide qu'on fait bouillir alors avec l'acide sulfurique du commerce, dans la proportion de trois parties d'acide pour dix parties de garance.

On continue à faire bouillir pendant environ deux heures et demie à trois heures, on filtre alors l'acide, et la garance préparée ou la garancine est lavée avec de l'eau, pressée pour en extraire autant d'eau que possible et séchée à l'étuve.

Réduite à l'état de poudre, elle est alors prête à être employée à la teinture de la même manière que la garancine préparée par les moyens usuels, excepté que son pouvoir colorant est plus grand, et qu'il en faut employer une quantité moindre.

Ce procédé est également applicable au traitement des bains de teinture en garance qui sont usés. On traite ce bain par un alcali avec exposition au contact de l'air. L'addition d'un acide sert ensuite à obtenir un précipité qu'on recueille sur un filtre, qu'on fait bouillir avec l'acide sulfurique, qu'on lave et fait sécher. La matière ainsi obtenue peut remplacer la garancine dans la teinture.

Par ce moyen, il se forme une bien plus grande quantité de couleur que celle qu'on obtient par une simple ébullition de la garance épuisée dans l'acide sulfurique.

(1) On peut remplacer la chaux par la potasse, la soude, leurs carbonates ou toute autre substance à réaction alcaline.

Digitized by Google

soumettre la garance à un traitement préalable, afin d'en éliminer les matières extractives, et notamment la *xanthine* ou matière colorante jaune. Ce traitement est semblable à celui que nous avons décrit pour la garancine, c'est-à-dire qu'il consiste à faire subir à la garance plusieurs lavages successifs à l'eau froide. Supposons qu'on veuille opérer sur 10 kilog. de garance moulue. On délaie cette garance dans 40 litres d'eau froide et on laisse macérer pendant 1 heure; au bout de ce temps, on jette le mélange sur des filtres en toile, et lorsque la matière est suffisamment égouttée, on l'introduit dans des sacs et on soumet le tout à l'action d'une bonne presse. Après le pressurage, on retire la garance des sacs, puis on procède à un deuxième et troisième lavage, absolument de la même manière, en ayant la précaution de mettre à la presse à chaque fois.

Par ces lavages, la garance s'est dépouillée de la plus grande partie des matières solubles qu'elle renferme et a acquis une belle nuance rosée. C'est dans cet état qu'on la traite par une dissolution bouillante d'alun. Cette dissolution est formée de 50 litres d'eau et de 4 kilog. d'alun épuré. Quand l'alun est dissous, on enlève le feu, et la garance, lavée et pressée, est introduite dans la solution bouillante d'alun où on la laisse macérer pendant 4 heures environ. Au bout de ce temps, on filtre la solution sur une toile serrée, puis on soumet le résidu à la presse. Les liqueurs réunies sont ensuite filtrées au papier; après la filtration, on les verse dans un petit cuvier en bois blanc, et enfin, on précipite avec une dissolution de 6 kilog. de cristaux de soude, dissous dans 30 litres d'eau chaude. On remue vivement le mélange et on l'abandonne ensuite au repos. L'alumine, en se précipitant, entraîne le principe colorant de la garance. Quand le dépôt est bien formé, on décante le liquide surnageant qui doit être d'un jaune clair (1). Il ne reste plus qu'à laver la laque par simple décantation, jusqu'à ce que l'eau qui surnage soit devenue insipide et incolore. On recueille alors la laque sur un filtre, et lorsqu'elle est égouttée, on l'étend sur des toiles blanches, pour la faire sécher, dans une étuve, à une très-douce chaleur.

Les proportions indiquées fournissent de 2 kil.500 à 2 kil.800 de laque.

(1) On peut extraire le sulfate de soude qui existe dans ces eaux en les évaporant jusqu'à 32° Baumé. E. L.

Deuxième procédé.

Ce procédé donne une laque d'une belle nuance rose vif ; on peut la préparer avec la garance ou la garancine. Lorsqu'on emploie la garance, il est indispensable de lui faire subir des lavages à l'eau froide, comme nous l'avons indiqué dans le procédé ci-dessus.

Voici la manière d'opérer : on traite 10 kilog. de garance lavée et séchée, par 100 litres d'eau bouillante renfermant 10 kilog. d'alun pur. Il faut éviter de faire bouillir, car, sans cette précaution, il se forme des produits non définis qui, en se mélangeant avec la laque, en altèrent le feu et l'éclat. Après une demi-heure de macération, on filtre le tout à travers une chausse et l'on obtient une liqueur d'un beau rouge ; cette coloration est due à la dissolution de la matière colorante de la garance dans la solution d'alun. Quand la température de cette solution ne marque plus que + 35 à + 40° centigrades, on la neutralise par une dissolution de 800 grammes de carbonate de soude pur dans 10 litres d'eau ; il se forme de l'alun cubique, que l'on décompose en portant la liqueur à l'ébullition. Le sulfate trialuminique qui se produit dans cette circonstance, étant très-peu soluble, entraîne, en se précipitant, la matière colorante de la garance et constitue avec elle une laque d'un beau rose, qu'on lave et qu'on fait sécher.

Troisième procédé.

M. Khittel, qui s'est beaucoup occupé de la fabrication des laques, indique le procédé suivant pour préparer une laque de garance d'une nuance très-belle et très-pure.

« Comme premier point dans la préparation d'une laque, dit ce chimiste, il convient d'abandonner toute ébullition de la garance et de l'une quelconque de ses solutions, car autrement, il se forme des produits de décomposition, et la laque elle-même, avec quelque soin qu'elle ait été préparée, est mate et manque de feu. Il faut aussi un traitement préliminaire de la garance ou garancine, afin d'éliminer autant que possible les matières extractives, ainsi qu'une substance jaune (xanthine) qui est fort nuisible. Comme agent de solution de la matière colorante, on emploie en général et avec raison l'alun, seulement, il faut que la solution d'alun soit appliquée chaude à la garance ou à la garancine, mais jamais, et sous aucun prétexte, bouillie avec celle-ci. J'ai traité une même sorte de garancine avec une solution d'alun chaude, puis j'ai fait bouillir cette même sorte avec la même

solution d'alun, et à chaque fois, j'ai obtenu, après l'ébullition, une laque qui était de beaucoup inférieure, sous tous les rapports, à celle fournie par le premier mode de traitement.

» Une autre erreur dans la préparation de ces sortes de laques, c'est l'emploi d'une trop forte proportion d'alun. Comme la formation toute entière d'une laque repose toujours sur la manière dont s'opère l'élimination de la solution alunifère, il arrive naturellement toujours que plus on introduit d'alumine dans la solution, plus la laque paraît mate et avoir moins de feu. La proportion la plus convenable paraît de parties égales d'alun et de garance ou de garancine. Je rejette entièrement l'emploi de la soude, de la potasse et des alcalis, au moyen desquels l'alumine est précipitée à l'état d'hydrate. Jamais, par cette méthode, on ne parviendra à préparer une laque convenable, attendu que l'alcali modifie déjà par lui-même la matière colorante et que la laque affecte constamment un reflet violacé.

» M. Persoz a obtenu une belle laque, en ajoutant à la solution d'alun, une solution de sous-acétate de plomb, filtrant et faisant bouillir la solution claire. J'ai constaté que ce procédé était le meilleur, et que par son moyen on pouvait, pour peu qu'on apportât de soin à l'opération, obtenir, tant sous le rapport de la qualité que sous celui de la quantité, un résultat très-satisfaisant; néanmoins, je l'ai modifié de la manière suivante :

» Par suite de la manière dont la matière colorante rouge de la garance se comporte à froid dans les sulfates alcalins, c'est-à-dire qu'elle ne s'y dissout que fort peu ou point du tout, j'ai découvert un procédé pratique de traitement par le sulfate de potasse ou le sulfate de soude cristallisés, pour purifier préalablement la garancine, etc. (1). Cette garancine est démêlée dans une eau contenant en solution, une certaine quantité de sulfate de soude, et abandonnée pendant douze heures au repos. Voici les proportions qui m'ont semblé les plus convenables :

Garancine..................	1 kilog.
Sulfate de soude cristallisé........	1
Eau....................	36 litres

» Le sulfate de soude est d'abord dissous dans un peu

(1) Dans son *Traité de l'Impression des tissus*, publié en 1845, M. Persoz avait également recommandé de laver la garance destinée à la préparation des laques dans une eau légèrement saturée de sulfate de soude. E. L.

d'eau, et, au bout de 12 heures, on jette la garancine ainsi traitée sur un filtre, on la soumet à la pression, on la démêle de nouveau dans l'eau pure et froide, on filtre, on presse et on répète ces lavages à l'eau froide jusqu'à ce qu'on ait éliminé tout le sulfate de soude, ce qu'on reconnaît quand les eaux de lavage ne déterminent plus aucun trouble dans une solution de sous-acétate de plomb.

Un poids d'alun épuré, égal à celui de la garancine qu'on traite, est dissous dans 10 à 12 fois son poids d'eau bouillante, et après que la dissolution est opérée, on enlève le feu, et la garancine lavée est introduite dans la solution bouillante d'alun. Après cette addition de la garancine, il faut bien se garder de faire bouillir. On a donc employé le rapport de 1 kilog. d'alun, 18 litres d'eau pour 1 kilog. de garancine. Au bout de 15 à 20 minutes de repos, on filtre la solution et le résidu de garancine est lavé à l'eau bouillante. Si la température de l'extrait coloré alunifère est tombé à $+45$ à $+50^{o}$ centigrades, on ajoute à la solution une quantité de sous-acétate de plomb égale à celle de l'alun, et on agite jusqu'à ce que tout ce sous-acétate soit dissous et transformé complètement en sulfate de plomb. Il ne faut pas laisser refroidir la solution de la matière colorante alunifère, parce qu'il pourrait s'en séparer de la couleur. La liqueur colorée en rouge foncé peut, après l'avoir laissée reposer et l'avoir décantée, être aisément séparée du principe pesant du plomb.

Mais comme ce précipité plombique renferme toujours des traces de matière colorante et retient constamment un peu d'acétate d'alumine, on peut le laver à l'eau chaude et employer les eaux de lavage au lieu d'eau pure pour dissoudre l'alun dans une opération suivante. On se servira donc dans ce cas, des proportions suivantes, pour 1 kilog. de garancine déjà traitée une fois, de :

Alun.	1 kilog.
Sous-acétate de plomb.	1
Eau.	18 litres

Le résidu de garancine lavé peut encore être soumis à un second traitement semblable, seulement il faut légèrement modifier les proportions, et prendre par kilogramme de garancine :

Alun.	750 gram.
Sous-acétate de plomb.	750
Eau.	15 litres

Si le résidu de garancine, après ce second traitement,

renfermait encore assez de matière colorante pour payer les frais d'un troisième traitement, il faudrait y procéder de la manière suivante, et ajouter par kilogramme de garancine déjà traitée deux fois :

Alun.	500 gram.
Sous-acétate de plomb.	500
Eau.	12 litres

Si l'on fait chauffer pendant quelque temps, jusqu'au point d'ébullition, la solution rouge foncé qu'on a obtenue du précipité de plomb, et qu'on poursuive jusqu'à ce qu'il s'en sépare un précipité rouge pourpre, mais en évitant une ébullition trop violente, on obtient, après le refroidissement, une laque qui l'emporte de beaucoup, par l'intensité et le feu de la couleur, sur toutes celles que j'ai pu préparer par toutes les autres méthodes. Comme après une digestion dans un excès d'acide acétique, il reste encore en solution un peu d'alumine avec la matière colorante, on partage la liqueur claire en deux parties égales; on ajoute à l'une d'elles, et goutte à goutte, une solution de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il se forme un trouble extrêmement léger (l'addition ne doit pas, en conséquence, se poursuivre jusqu'à ce qu'il y ait en réalité un précipité) ; on réunit les deux portions et on fait digérer jusqu'à ce qu'il s'en sépare une laque. On obtient de cette manière une seconde sorte de laque, mais qui n'a pas autant de feu que la première.

On peut aisément recueillir ces deux laques sur un filtre et les laver, seulement il faut les faire sécher à une très-douce chaleur. Un excès de lessive alcaline dissout la laque encore humide, en se colorant en rouge violet; l'acide acétique concentré la dissout aussi aisément, et, brûlée sur une lame de platine, elle ne donne qu'un résidu de cendres blanches d'alumine.

Ce troisième procédé, comme nous l'avons dit, a été proposé par M. Khittel, à qui nous en avons emprunté la description. Suivant ce chimiste, il produit une laque d'une pureté et d'une intensité telle, qu'il serait impossible de l'obtenir par toute autre méthode.

Les laques de garance sont depuis longtemps employées par les coloristes, qui les recherchent pour la solidité des nuances qu'elles produisent. Des expériences récentes ont prouvé qu'on pouvait s'en servir avec avantage pour les impressions sur le coton et la soie, dans les *genres vapeur*.

SECTION DEUXIÈME.

Orcanette.

L'orcanette est la racine du *lithospermum tinctorium*, de la famille des boraginées, que l'on cultive en France dans les environs de Montpellier. Elle est sous la forme de petits brins plus ou moins gros, d'une couleur brun rougeâtre.

La racine d'orcanette ne cède pas sensiblement de matière colorante à l'eau ; elle la cède facilement à l'alcool et lui communique une belle couleur rouge ; on ne l'emploie même qu'en solution dans ce véhicule. On désigne cette matière colorante sous le nom d'*orcanettine;* on l'obtient facilement en traitant la racine d'orcanette par l'éther bouillant, filtrant la solution que l'on fait évaporer jusqu'à siccité. Dans cet état, elle ressemble à une résine ; elle fond à + 60° C. ; sa couleur est si foncée, qu'elle en paraît noire.

L'orcanettine est à peine soluble dans l'eau. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement : elle en est précipitée par l'eau.

L'acide sulfurique la décompose.

L'acide azotique la transforme en acide oxalique.

L'acide acétique la dissout.

La potasse, la soude, la baryte, la strontiane et la chaux font virer les solutions au bleu.

L'acétate de plomb la précipite en bleu.

La dissolution d'étain en cramoisi.

Les sels de fer en gris violeté.

Les sels d'alumine en violet.

Le chlore la détruit.

USAGES.

L'orcanette est une matière colorante peu usitée en teinture : elle est quelquefois employée pour teindre le coton en gris avec l'acétate de fer, en violet et en lilas avec l'acétate d'alumine. Ces nuances sont fort belles, mais peu stables. En raison de l'insolubilité du principe colorant de cette racine dans l'eau, on est obligé d'employer l'alcool comme dissolvant.

SECTION TROISIÈME.

Quercitron.

Le quercitron est l'écorce du *quercus nigra,* qui appartient à la famille des amentacées. Il croît naturellement

dans l'Amérique septentrionale. Pour livrer cette écorce au commerce, on détache l'épiderme qui contient une matière colorante brune. On fait moudre ensuite l'écorce intérieure; elle est en petits filaments, partie en poudre légère.

Le quercitron doit ses propriétés à une matière colorante jaune, que M. Chevreul a désignée sous le nom de *quercitrin*, et que nous décrirons après avoir examiné la décoction de quercitron. D'après M. Chevreul, une décoction de 1 partie de quercitron et 10 parties d'eau bouillie un quart-d'heure, est d'un rouge orangé brun; elle ne se trouble pas par le refroidissement, et laisse déposer, après plusieurs jours, du quercitrin cristallisé.

Son odeur rappelle celle de l'écorce de chêne; sa saveur est amère et astringente. La gélatine y forme un précipité floconneux rougeâtre.

Le tournesol est sensiblement rougi.

Le chlorure de baryum y forme un précipité floconneux roux, peu soluble dans l'acide azotique.

L'azotate d'argent y détermine un précipité rougeâtre, peu soluble dans l'acide azotique.

L'oxalate d'ammoniaque y démontre la présence de la chaux.

La soude, la potasse et l'ammoniaque foncent la couleur de la solution.

La baryte, la strontiane et la chaux foncent la couleur et y forment des flocons abondants, d'un jaune-roux.

L'alun éclaircit la couleur et n'y forme qu'un léger précipité.

Le protochlorure d'étain forme un précipité roux.

Le bichlorure d'étain y détermine un précipité jaunâtre.

L'acétate de plomb précipite en jaune-roux.

L'acétate de bioxyde de cuivre précipite en jaune verdâtre.

Le sulfate de sesquioxyde de fer y forme un précipité brun olive.

USAGES.

Le quercitron est avantageusement employé dans les teintures unies sur coton. Il donne des couleurs jaunes un peu ternes, mais d'une étonnante fixité.

QUERCITRIN.

Le quercitrin s'obtient en concentrant lentement une décoction de quercitron; il se dépose, par le refroidissement, une matière cristalline que l'on recueille sur un filtre et que l'on lave avec un peu d'eau. Sa couleur est d'un jaune pâle inclinant sur le gris. Il est légèrement acide, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, plus soluble dans l'alcool. L'ac-

tion des réactifs est à peu près la même que celle exercée sur la décoction de quercitron.

Le procédé suivant, indiqué par M. Pressier, donne un produit plus pur. Voici la manière d'opérer :

On introduit dans le compartiment supérieur A d'un appareil à déplacement (pl. 14, fig. 248), du quercitron en poudre fine, que l'on tasse fortement. Le robinet B étant fermé, on verse sur cette poudre de l'alcool à 85° centésimaux. Après 5 à 6 heures de contact, on ouvre le robinet B pour faire couler la solution alcoolique dans le compartiment inférieur C. Cette solution est mêlée avec une petite quantité de gélatine pour précipiter le tannin qui se trouve mélangé avec le quercitrin, et que l'on extrait de ce dernier par la filtration. La dissolution, évaporée à une douce chaleur, laisse une matière d'un jaune-brun qui est le quercitrin impur ; on le purifie en le dissolvant dans l'alcool bouillant. Il se dépose sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune citron par le refroidissement de la liqueur, après avoir mélangé celle-ci avec plusieurs fois son volume d'eau.

Nota. La décoction de quercitron, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, a la propriété d'abandonner du quercitrin par le refroidissement. Il ne faudra donc préparer cette décoction qu'au fur et à mesure des besoins, d'autant plus que pour l'impression elle est plus souvent faite dans les proportions de 500 grammes quercitron pour 500 grammes d'eau. Une semblable décoction, au bout de quelques jours, abandonne une grande quantité de quercitrin ; la liqueur surnageante est d'un brun-rouge, et se prend en une masse comme couenneuse. Parvenue à cet état, on ne pourrait l'employer pour la préparation des couleurs, sans de graves inconvénients.

SECTION QUATRIÈME.

Roucou.

Le roucou se rencontre dans le commerce sous deux états : 1° sous la forme de gâteaux enveloppés dans des feuilles très-larges ; 2° dépouillé des feuilles, et en masse. Il doit être d'une couleur de feu plus vif en dedans qu'au dehors, doux au toucher. Souvent il est falsifié avec de la brique pilée : cette fraude est très-facile à reconnaître ; il suffit de le faire bouillir avec de l'eau de potasse qui doit le dissoudre entièrement s'il est pur. On extrait le roucou des semences du *bixa orellana*, famille des tiliacées. On le cultive

dans la Guyane et à Cayenne : c'est surtout dans cette dernière contrée où il est le mieux préparé; aussi obtient-il la préférence dans les marchés d'Europe. Le procédé généralement suivi pour l'extraire, consiste à recueillir les capsules des fruits, lorsqu'ils sont mûrs; et, après avoir séparé les semences, on les pile, puis on les fait macérer dans l'eau pendant plusieurs mois; on les soumet à la presse, et on laisse déposer la matière colorante que l'on obtient; on la réunit sur des toiles et on la fait sécher à l'ombre.

Le roucou renferme deux principes colorants : l'un jaune, soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther; l'autre rouge, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines, mais peu soluble dans l'eau.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le roucou est une pâte solide, d'un jaune rougeâtre; il est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; la dissolution est d'un rouge brunâtre; son odeur est particulière et sa saveur est désagréable; il peut se dissoudre dans l'alcool et l'éther. Les alcalis font passer la couleur au jaune orangé; les acides la rendent plus foncée. L'alun fait virer la couleur au jaune citron; le sulfate de fer y produit une teinte brunâtre, et la dissolution d'étain la fait virer au jaune orangé. Les alcalis augmentent la solubilité du roucou, aussi sont-ils employés comme dissolvants de cette matière colorante. Il sert pour obtenir des oranges sur soie, laine et coton. On en fait encore usage pour rehausser le ton des nuances obtenues par l'oxyde de fer.

SECTION CINQUIÈME.

Bois jaune.

Le bois jaune (*morus tinctoria*) appartient à la famille des orties; c'est un arbre qui croît dans le Brésil et les Antilles.

Le bois jaune se rencontre dans le commerce sous la forme de grosses bûches qui doivent être compactes et denses, ayant une couleur jaune sans mélange de rouge.

Le bois jaune, après la garance, est l'une des substances tinctoriales qui présentent les phénomènes les plus intéressants, tant sous le rapport de la chimie que sous celui de la teinture. M. Chevreul a désigné sous le nom de *morin* la matière colorante de ce bois, qui est plutôt employé dans les teintures de laine que sur celles de coton. Nous exami-

nerons la décoction de bois jaune, et nous renvoyons, pour l'examen du morin, à l'ouvrage de ce chimiste.

Une décoction de 1 partie de quercitron et de 10 parties d'eau, est d'une couleur orange vif ; par le refroidissement, elle se trouble et dépose du morin ; elle est sans odeur, d'une saveur amère et astringente, et présente les phénomènes suivants avec les réactifs :

La potasse, la soude ou l'ammoniaque font virer la couleur au rouge orangé brun verdâtre.

La baryte, la strontiane et la chaux y produisent le même effet.

Les acides sulfurique, azotique et oxalique y déterminent un léger précipité.

L'acide acétique pâlit et éclaircit la liqueur.

L'alun y détermine un précipité jaune serin.

Le persulfate de fer la colore en brun olivâtre et y détermine un précipité d'un noir olive.

Le sulfate de cuivre y détermine un précipité vert foncé.

Le protochlorure d'étain y forme un précipité jaune.

Le bichlorure d'étain y produit un précipité jaune doré.

USAGES.

Le bois jaune est fréquemment employé dans la teinture sur laine ; il donne des jaunes très-solides, mais qui n'ont pas la fraîcheur et l'éclat de ceux qu'on obtient par la gaude.

SECTION SIXIÈME.

Campêche.

Le bois de Campêche, que l'on désigne sous le nom de *bois d'Inde*, est le tronc de *l'hœmatoxylum campechianum*, de la famille des légumineuses. Il nous est apporté des Indes orientales, de la baie de Campêche d'où il tire son nom, de la Martinique et du Mexique. Il est sous la forme de bûches dont le volume est plus ou moins considérable. Il est très-dur, compacte, pesant, d'un brun rougeâtre à l'extérieur, d'une couleur orangée rougeâtre à l'intérieur. M. Chevreul a nommé *hématine*, le principe colorant auquel ce bois doit ses propriétés tinctoriales. D'après le même savant, le campêche est formé :

1° De ligneux ;
2° D'hématine ;
3° D'une matière particulière qui lui est intimement unie ;

4° D'une substance azotée;
5° D'une huile volatile;
6° D'une matière résineuse;
7° D'acide acétique;
8° De chlorure de potassium;
9° D'acétate de potasse;
10° D'acétate de chaux;
11° De sulfate de chaux;
12° D'oxalate de chaux;
13° De phosphate de chaux;
14° D'alumine;
15° D'oxyde de fer;
16° D'oxyde de manganèse.

La décoction de campêche présente aux réactifs les mêmes phénomènes que la solution d'hématine dont nous allons nous occuper.

HÉMATINE.

C'est à M. Chevreul que l'on doit la découverte de cette substance; il la fit en 1810. On la prépare en faisant une infusion de bois de Campêche aussi frais que possible, et ayant une couleur tirant plutôt sur le jaune que sur le rouge. La température ne doit être que de + 60° à + 70° C. On fait ensuite évaporer cette infusion au bain-marie jusqu'à siccité. On fait macérer cet extrait, pendant 48 heures, avec de l'alcool à 90° centés. On filtre. Sur le filtre il reste une matière d'un rouge marron. On fait évaporer lentement la solution alcoolique, qui doit être d'une couleur orangée, tirant sur le verdâtre plutôt que sur le rouge. Si la couleur est d'un rouge-brun, on n'obtient pas d'hématine cristallisée. Quand la liqueur commence à s'épaissir, on y ajoute un peu d'eau; on la fait concentrer encore, et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures. L'hématine cristallise, on y ajoute de l'alcool; on délaie la matière afin de dissoudre l'eau-mère et la séparer des cristaux. On jette sur un filtre et on continue de laver avec de l'alcool froid, et on fait sécher. Ainsi obtenue, elle est solide et paraît formée de petites écailles. Sa couleur est d'un gris rosé avec reflet métallique: sa saveur est légèrement astringente et âcre. Elle est soluble dans l'eau, la solution est de couleur orangée. L'alcool et l'éther la dissolvent. Les acides la font passer au rouge jaunâtre; les alcalis la font virer au bleu. L'alun la précipite en violet; la dissolution d'étain y forme un précipité bleu violeté très-beau.

USAGES.

Parmi les bois colorants, le campêche est, sans contredit, l'un des plus employés dans les arts. On s'en sert en teinture pour obtenir des couleurs noires, grises, violettes et bleues. Dans les fabriques de toiles peintes, sa décoction concentrée forme la base des noirs d'application des genres vapeurs sur coton et sur laine. On l'emploie aussi pour la préparation de notre encre à écrire ordinaire et celle de la laque violette. On obtient cette laque en opérant de la manière suivante :

On fait bouillir 1 kilogramme de campêche moulu dans 10 litres d'eau pendant 1 heure, puis on passe cette décoction à travers un tamis. On projette dans la liqueur bouillante 1 kilogramme d'alun épuré en poudre. Quand ce sel est dissous, on filtre à travers une chausse en laine ; on obtient une liqueur limpide qu'on peut considérer comme une dissolution de matière colorante et d'alun, on y ajoute 1 kilogramme d'acétate de plomb, puis on remue le mélange pendant 8 à 10 minutes. La base de l'acétate se combine avec l'acide de l'alun pour former du sulfate de plomb insoluble qui se précipite. On sépare ce sel par une filtration de la liqueur. Celle-ci étant chauffée jusqu'à l'ébullition, laisse déposer une laque violette d'une pureté de ton que l'on n'obtiendrait pas par tout autre moyen. Quand le liquide est refroidi, on le décante, on lave la couleur à l'eau pure et on la fait sécher à l'ombre. Cette laque est employée par les coloristes; lorsqu'elle a été préparée avec soin, elle peut fournir des couleurs lilas et violettes, aussi belles que celles que l'on obtient par le mélange du carmin et du bleu de Prusse.

SECTION SEPTIÈME.

Brésil.

Le bois de Brésil tire son nom des pays où il est cultivé. Il est fourni par plusieurs grands arbres de la famille des légumineuses et du genre *cæsalpinia*. Dans le commerce, on ne distingue pas moins de huit espèces de bois rouge, dont les quatre principales sont :

1° Le bois de Fernambouc (*cæsalpinia crista*) ;

2° Celui de Sappan (*cæsalpinia sappan*) ;

3° Le bois de Niagaraca et bois de Sainte-Marthe (*cæsalpinia echinata*) ;

4° Le brésillet (*cæsalpinia vesicaria*).

De ces quatre espèces, le fernambouc est le plus estimé dans le commerce; viennent ensuite les autres dans l'ordre où ils sont placés.

Le bois de Fernambouc est très-dur, compacte, très-pesant; il est d'une couleur rouge à l'extérieur et jaune à l'intérieur.

M. Chevreul a nommé *brésiline*, le principe colorant qui existe dans ces bois.

La décoction de brésil contient:

1° La brésiline;
2° Une matière particulière;
3° De l'huile volatile qui a l'odeur et la saveur du poivre;
4° De l'acide acétique libre;
5° De l'acétate de chaux;
6° — de potasse;
7° — d'ammoniaque;
8° Du sulfate de chaux;
9° Une matière azotée.

La décoction d'une partie de bois de Fernambouc dans 10 parties d'eau est d'une couleur rouge. Sa saveur est légèrement sucrée.

Les alcalis la font virer au cramoisi ou violet foncé.
Les acides — au rouge fauve.
L'alun y détermine un précipité rouge cramoisi.
L'alun et le tartre — rouge brunâtre.
Le sulfate de fer — brun-violet.
La dissolution d'étain — rose vif.

La décoction de brésil peut se conserver plus longtemps que celle de campêche, sans éprouver d'altération.

BRÉSILINE.

Ce principe colorant peut s'obtenir par plusieurs procédés. Le plus usité consiste à évaporer, à une douce chaleur et jusqu'à siccité, une décoction aqueuse de bois de Fernambouc. Il est important de ne pas trop chauffer pour ne pas altérer la matière. Le résidu est dissous dans l'eau distillée, et la liqueur préalablement filtrée est agitée avec de l'hydrate de protoxyde de plomb. On fait ensuite évaporer le mélange au bain-marie jusqu'à siccité. La matière est alors mise en digestion pendant 24 heures avec de l'alcool à 90° centésimaux. On filtre et on fait évaporer à une douce chaleur la solution alcoolique. Quand la liqueur a acquis une consistance sirupeuse, on l'étend d'eau distillée et on y ajoute une dissolution de gélatine jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de préci-

pité. On sépare celui-ci par le filtre; on évapore et l'on traite de nouveau par l'alcool qui dissout la brésiline et laisse la gélatine intacte. Enfin, après une dernière filtration, le liquide alcoolique est évaporé à siccité. Le résidu constitue la *brésiline* à l'état de pureté.

Cette matière colorante se présente en masse compacte et quelquefois en aiguilles orangées. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous l'influence des réactifs, sa dissolution manifeste sensiblement les mêmes caractères que la décoction de fernambouc.

USAGES.

Le bois de Brésil est principalement employé pour obtenir, sur laine et sur soie, des couleurs rouges; on s'en sert aussi pour la préparation de diverses laques rouges dont nous donnons les procédés ci-dessous.

FABRICATION DES LAQUES ROUGES.

Les matières colorantes qui servent à la fabrication de ces laques, sont les bois de Brésil, de Fernambouc, de Sappan, de Sainte-Marthe. Parmi les divers procédés en usage pour obtenir ces produits, nous décrirons les deux suivants.

Premier procédé. — Préparation de la décoction.

Pour préparer cette décoction, on fait bouillir dans une chaudière de cuivre, 50 kilog. de bois de Brésil ou de Fernambouc moulus, avec 300 litres d'eau de rivière bien limpide. Après quelques heures d'ébullition, on filtre : le résidu est mis de nouveau à bouillir avec la même quantité d'eau, et soumis, comme la première fois, à une ébullition de quelques heures. Enfin, le résidu est traité une troisième, quatrième et cinquième fois par l'eau bouillante, afin d'en extraire le plus complètement possible la matière colorante qu'il renferme. Lorsque les décoctions sont refroidies, on les filtre au travers d'une chausse, puis on les réunit dans une cuve en bois blanc, où on les abandonne à la fermentation. Cette fermentation, qui dure trois semaines ou un mois, décompose la petite quantité de sucre qui existe dans les décoctions et la transforme en alcool : l'alcool se transforme ensuite en acide acétique, qui neutralise l'ammoniaque combinée avec la matière colorante et en sépare une substance brune qui se précipite. Après cette fermentation, la décoction a acquis une couleur plus belle et plus pure; c'est dans cet état qu'on doit l'employer pour la prépara-

tion de la laque, après l'avoir séparée du dépôt par décantation ou par filtration.

Les matières sur lesquelles on fixe le principe colorant des décoctions sont ordinairement l'amidon et la craie. Il est important que cette dernière substance soit entièrement exempte de fer. Après s'en être assuré, on la réduit en poudre que l'on passe dans un tamis de crin : on place ensuite cette poudre dans un cuvier, et on verse dessus de 8 à 10 fois son poids d'eau ; on agite vivement et on laisse reposer quelques minutes, afin que les parties les plus grossières puissent gagner le fond du vase. On décante ensuite la liqueur trouble surnageante, et on la met déposer dans un autre vase ; au bout de quelques jours, on soutire l'eau, et la craie ainsi épurée est égouttée sur un filtre, puis séchée et réduite en poudre fine. Après cette opération, elle est mélangée avec les deux tiers de son poids d'amidon de première qualité réduit également en poudre. C'est ce mélange qui constitue ordinairement la partie solide des laques rouges du commerce.

Les ustensiles nécessaires à cette fabrication consistent en trois cuviers en bois, d'une capacité moyenne de six hectolitres chaque et que nous désignerons par les lettres A, B, C. Ils sont disposés à la suite les uns des autres comme l'indique la pl. 14, fig. 252. Après avoir déposé dans le cuvier A, 20 kilog. de mélange de craie et d'amidon, on le remplit au 4/5 de décoction colorante et on commence à agiter ; quelques heures plus tard on ajoute 800 grammes d'alun épuré en poudre ; dès ce moment on maintient la masse dans une agitation continuelle pendant 5 à 6 heures, et on abandonne le tout au repos.

Quand le dépôt est bien formé, ce qui exige 10 à 12 heures, on décante la liqueur surnageante. Comme cette liqueur n'est pas encore complètement épuisée de sa matière colorante, on la verse dans le cuvier B, dans lequel on a préalablement déposé 20 kilog. du mélange d'amidon et de craie. On remplit, comme la première fois, le cuvier A avec de la décoction neuve. Après l'avoir agité quelque temps, on y ajoute 600 grammes d'alun en poudre, et on fait la même addition de 400 grammes de ce sel au cuvier B. Cela fait, on brasse, sans discontinuer, les deux cuviers l'espace de 5 à 6 heures et comme précédemment, on laisse reposer. Alors on décante la liqueur du cuvier B dans le cuvier C, contenant, comme les deux premiers, 20 kilog. de mélange, et celle du cuvier A dans le cuvier B. On verse dans le cuvier A une nouvelle dose de décoction fraîche ; on y fait une

dernière addition de 800 grammes d'alun et de 300 seulement dans les cuviers B, C : cela fait, on continue à remuer pendant six heures au moins, et on laisse reposer.

Les liqueurs surnageantes sont décantées de nouveau ; la liqueur du cuvier C ayant passé successivement sur les mélanges des cuviers A, B, C, se trouve presque complètement décolorée ; comme on ne peut plus l'employer à des opérations ultérieures, on la jette ; on la remplace par la liqueur du cuvier B, qui, à son tour, est remplacée par celle du cuvier A.

Lorsqu'on a soutiré tout le liquide du cuvier A, on remarque que le précipité a acquis une couleur rouge cramoisi très-intense : on enlève ce précipité et on le met à égoutter dans une grande caisse en bois blanc dont le fond est percé de trous et garnie intérieurement de toile. Lorsqu'il a pris une consistance suffisante, on le retire de la caisse et on y incorpore une petite quantité de colle d'amidon, pour lier les molécules et leur donner de l'adhérence. Ce précipité constitue la laque cramoisie.

Pour avoir une laque d'un rouge vif tirant sur l'écarlate, on ajoute au précipité une certaine quantité de dissolution d'étain : nous n'en précisons pas la dose, car l'expérience est le seul guide qu'on puisse suivre à cet égard. Lorsque la laque a acquis la nuance qu'on désire, on la façonne en boules, en cubes ou en pains coniques, dont on opère la dessiccation dans une étuve chauffée à + 35 ou 40° centigrades.

Les précipités qui se trouvent dans les cuviers B et C, peuvent être amenés à la nuance voulue, en les traitant par de nouvelles décoctions de bois rouges avec addition de 600 grammes d'alun à chaque traitement.

Deuxième procédé.

Il est important que les décoctions colorées destinées à la préparation des belles laques rouges, soient d'abord dépouillées de la matière colorante brune, qui s'y trouve dissoute en combinaison avec l'ammoniaque. Nous avons vu, dans le premier procédé, qu'on arrive à ce résultat par la fermentation ; mais ce moyen est long, il exige beaucoup de temps ; M. Habich s'est servi avec avantage, pour le même but, de l'acide chlorhydrique pur. Suivant ce chimiste, voici la manière dont on doit opérer :

L'acide chlorhydrique, étendu avec environ son poids d'eau, est introduit en un filet de la grosseur d'une paille de blé, et en agitant activement, dans la décoction de bois

rouge (1). L'addition doit cesser aussitôt qu'un échantillon, qu'on puise et qu'on filtre, présente une coloration jaune décidée. On arrête alors l'addition de l'acide et on abandonne le mélange au repos, en remuant de demi-heure en demi-heure. La clarification a lieu, en général, d'une manière complète au bout de quelques jours. On décante la liqueur claire, et pour n'en rien perdre, on jette le dépôt sur un filtre.

Cette décoction clarifiée sert alors, comme d'habitude, à la préparation de la laque rouge, qui contient la matière colorante combinée avec l'alumine ou l'oxyde d'étain. Je passerai sous silence la fabrication des laques d'alumine, mais j'entrerai dans quelques détails sur la laque florentine, qui est d'un beau rouge brillant et que recherchent les fabricants de papiers marbrés et de fantaisie.

Cette belle couleur, qui malheureusement ne résiste pas à l'action de la lumière, est une combinaison de la matière colorante avec l'oxyde d'étain. Le fabricant de couleurs doit apporter le plus grand soin dans la préparation de la dissolution d'étain. A cet effet, on fait fondre de l'étain anglais le plus pur, et on le transforme en grenailles en le faisant couler dans de l'eau froide qu'on agite circulairement. Avec cet étain, qui présente alors une très-grande surface, on remplit deux cruches en grès et on verse dessus peu à peu de l'acide chlorhydrique bien exempt de fer, marquant de 20 à 25° Baumé. Au bout de 24 heures, on décante la liqueur dans la première cruche pour la verser dans la seconde, et la masse qui reste dans la première est exposée à l'action oxydante de l'air atmosphérique. Après 24 autres heures, on verse de nouveau, de la seconde dans la première, la liqueur qui se trouve alors saturée d'étain.

Pour transformer le protochlorure d'étain ainsi obtenu, en bichlorure, on ajoute à la solution un volume égal du même acide chlorhydrique, et on introduit dans une vaste cruche en grès, que la liqueur doit à peine remplir au sixième, et on plonge dans un bain d'eau bouillante. Si on ajoute par petites portions de l'acide azotique, il se produit une décomposition tumultueuse avec dégagement de vapeurs rutilantes. On attend que l'acide azotique ait terminé sa réaction pour en ajouter de nouveau, réaction qui, parfois, n'exige que quelques minutes. Ces additions d'acide azotique se pour-

(1) On prépare la décoction comme nous l'avons indiqué dans le premier procédé, c'est-à-dire en soumettant les bois de Brésil, Fernambouc, etc., moulus à des ébullitions successives dans l'eau. E. L.

suivent tant qu'il y a vive effervescence. Quand on a atteint le point où tout l'étain est en dissolution, on laisse la liqueur s'éclaircir et on l'emploie en cet état à la préparation de la laque.

A cet effet, on procède à la précipitation de la matière colorante, en ajoutant de cette solution d'étain et remuant toujours jusqu'à ce que, dans un échantillon de liqueur, une goutte de dissolution d'étain ne produise plus un nuage coloré en rose : après quoi on continue encore à remuer pendant une demi-heure.

La quantité totale de dissolution de bichlorure d'étain dont on a besoin, dépend naturellement de la richesse du bois en matière colorante. Une fois qu'on s'en est assuré, on en administre à la décoction la proportion reconnue nécessaire à la précipitation, et après une demi-heure, on procède à l'épreuve finale.

On décante la liqueur surnageante et on lave la couleur à l'eau pure. Si cette eau était calcaire, on y ajouterait un peu d'acide chlorhydrique pur, jusqu'à légère réaction acide. Si l'on néglige cette précaution, on peut compromettre, par les lavages, l'éclat de la couleur.

Si la couleur doit être livrée en pâte, par exemple aux fabricants de papiers de fantaisie, on n'y mélange aucune matière terreuse, ou du moins on n'en mélange que fort peu ; mais si l'on veut produire une couleur ferme pour la peinture en décors, on y ajoute une certaine quantité de gypse ou d'albâtre blanc exempt de fer et lévigé très-fin. Beaucoup de gypses renferment une petite quantité de carbonate de chaux, qui compromet l'éclat de la couleur; mais on remédie à cet inconvénient par une addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique avant la lévigation.

Dans les fabriques de toiles peintes, on prépare une laque rose pour l'impression des genres vapeurs sur coton, par le procédé suivant :

On prend 10 litres de décoction de bois de Fernambouc, et on y verse 1 litre de chlorure d'aluminium en dissolution; on agite pendant une demi-heure; on laisse ensuite reposer pendant deux jours pour faciliter à la laque le temps de se former. On jette le tout sur une toile pour recueillir la couleur que l'on conserve en pâte.

USAGES.

Les laques rouges sont employées en quantités considérables par les fabricants de papiers peints. Les coloristes et les imprimeurs sur tissus s'en servent aussi pour obtenir des

roses et des rouges; cependant cette matière colorante est peu employée dans les impressions sur étoffes, car sa fixité est loin d'égaler son éclat.

SECTION HUITIÈME.

Fustet.

Le fustet (*rhus cotinus*), famille des térébinthacées, est un arbrisseau des parties méridionales de l'Europe et de la France, qui s'élève à 3m.248 ou 3m.898, et dont les tiges sont faibles, l'écorce est lisse et le bois jaunâtre. Ce bois, quoique peu compacte, est assez dur; sa couleur est d'un jaune vif mêlé d'un vert pâle. Il doit être dépouillé de son écorce. On le trouve, dans le commerce, brisé en petits morceaux.

Une décoction de 1 partie de fustet avec 10 parties d'eau se comporte avec les principaux réactifs, de la manière suivante :

Le décoctum a une odeur qui rappelle celle de l'écorce de chêne.

Sa saveur est douceâtre, mêlée d'amertume.

La gélatine y forme des flocons roux.

Les alcalis la font virer au rouge sans la précipiter.

L'eau de chaux la fait virer au rouge, et il se forme un précipité.

L'alun affaiblit la couleur et forme un léger précipité orangé brun.

Le sulfate de peroxyde de fer la fait passer au vert olive, précipité brun.

Protochlorure d'étain, précipité orangé rougeâtre.

Acétate de cuivre, précipité brun marron.

— de plomb, précipité rouge orangé.

Le fustet contient un principe colorant jaune, auquel M. Pressier a donné le nom de *fustine*.

USAGES.

Le fustet est quelquefois employé en teinture; les nuances qu'il fournit sont ordinairement belles, mais peu fixes.

SECTION NEUVIÈME.

Graine d'Avignon.

La graine d'Avignon est le fruit du *rhamnus infectorius*, de la famille des rhamnées. Cette graine se récolte dans le

Comtat-Venaissin, la Provence, le Languedoc et le Dauphiné. On la recueille avant sa maturité; aussi, présente-t-elle une teinte verdâtre. On trouve dans le commerce une seconde variété, désignée sous le nom de *graine de Perse;* elle est plus grosse que la graine ordinaire; ses propriétés chimiques sont les mêmes.

Les principales substances contenues dans cette graine, et qui méritent de fixer notre attention, sont, suivant M. Chevreul :

1° Un principe colorant jaune. Il est uni à une matière insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool concentré, et très-soluble dans l'eau. Il paraît être volatil.

2° Une matière remarquable par son amertume, soluble dans l'eau et l'alcool.

3° Un principe rouge qui n'est qu'en petite quantité, et qui tend à se décomposer en matière brune sous l'influence de l'air. Il se trouve principalement dans l'extrait aqueux de la graine d'Avignon; il est insoluble dans l'éther et l'alcool.

Une décoction d'une partie de graine d'Avignon dans 10 parties d'eau, présente les résultats suivants aux réactifs :

Aspect : la décoction est d'une couleur jaune-brun tirant au verdâtre.

Odeur : elle rappelle celle des extraits végétaux.

Saveur : légèrement amère.

Gélatine : léger précipité au bout de quelque temps.

Alcalis : la font virer à l'orangé.

Acides sulfurique, chlorhydrique, etc. : la troublent légèrement.

Acide azotique : éclaircit la liqueur.

Eau de chaux : la fait virer au jaune verdâtre; léger précipité.

Alun : y développe la couleur jaune.

Sulfate de peroxyde de fer : la fait passer au vert olive.

Sulfate de cuivre : la fait virer au jaune vert olive.

Protochlorure d'étain : jaune verdâtre; léger précipité.

L'action des réactifs sur la décoction de graine de Perse est exactement la même.

USAGES.

La graine d'Avignon est employée dans les manufactures de toiles peintes, pour préparer les jaunes d'application pour le genre vapeur sur laine et sur soie; elle sert aussi pour la fabrication du *stil-de-grain* et d'une laque jaune d'une grande fraîcheur.

SECTION DIXIÈME.

Curcuma.

Le *curcuma* (*terra merita, safran de l'Inde*) est la racine du *curcuma longa*, famille des amomées. Il nous vient des Indes orientales. On en distingue deux espèces dans le commerce, le *curcuma long* et le *curcuma rond*.

Le premier a la racine tubéreuse, oblongue ; le second a également la racine tubéreuse et plus arrondie. Sa couleur est jaunâtre ; il doit être pesant, difficile à casser, et présenter un aspect résineux. Cette racine est d'un goût amer, un peu âcre ; son odeur approche de celle du gingembre. On la récolte ordinairement après la défloraison. Dans le commerce, on l'achète en poudre.

La racine de curcuma est formée, selon MM. Vogel et Pelletier :

1° D'une matière ligneuse ;
2° D'une fécule amylacée ;
3° D'une matière colorante jaune, désignée sous le nom de *curcumine*, par M. Chevreul ;
4° D'une matière colorante brune ;
5° D'une petite quantité de gomme ;
6° D'une huile volatile odorante et très-âcre ;
7° D'une petite quantité de chlorure de calcium.

L'eau froide, mise en contact avec le curcuma, dissout une petite quantité de la matière colorante jaune et brune, elle prend une teinte jaune brunâtre. Sa saveur âcre est légèrement amère.

Les alcalis la font virer au rouge.

L'eau bouillante exerce sur le curcuma une action plus forte que celle de l'eau froide. La décoction est visqueuse, propriété due à la fécule amylacée que cette racine contient. L'alcool dissout facilement la matière colorante du curcuma. Les acides étendus n'ont point d'action sur elle, à l'exception de l'acide acétique qui la dissout sans altérer sa couleur.

CURCUMINE.

On l'obtient en traitant le curcuma par l'alcool bouillant, filtrant et évaporant la solution qui contient la curcumine et la matière colorante brune. On traite ce résidu par l'éther, qui dissout la curcumine, plus un peu de chlorure de calcium et d'huile volatile. On l'obtient à l'état de pureté par l'évaporation de l'éther.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Cette matière colorante est solide, plus dense que l'eau, et d'un brun rougeâtre. Sa saveur est âcre et poivrée.

L'eau n'en dissout que de petites quantités, et acquiert une couleur jaunâtre.

L'alcool et l'éther la dissolvent facilement et prennent une couleur d'un rouge orangé brun; les solutions étendues sont jaunes. Si dans la solution alcoolique on verse une solution de gélatine, il se forme un précipité de gélatine et de curcumine presque insoluble dans l'alcool bouillant.

La potasse, la soude, la baryte et la strontiane font virer la solution au rouge-brun.

Les chlorures d'étain y déterminent un précipité rougeâtre.

L'acétate de plomb un marron.

Les azotates d'argent et de mercure un jaunâtre.

Le chlorure et le sulfate de fer ne produisent pas de précipité ; la liqueur brunit.

Les acides se comportent avec la curcumine de la même manière que sur la racine.

USAGES.

Les décoctions bouillantes de curcuma communiquent un jaune pur et brillant à la laine, à la soie et au coton, même sans l'intermédiaire de mordants, malheureusement, cette couleur n'a aucune solidité. Le papier jaune de curcuma est un réactif précieux pour reconnaître la présence des alcalis.

SECTION ONZIÈME.

Gaude.

La gaude (*reseda luteola*) est de la famille des câpriers. Il existe deux variétés de cette plante, l'une bâtarde, qui croît spontanément dans diverses contrées de la France, l'autre est cultivée.

La *gaude cultivée* est moins haute, moins ligneuse et plus herbacée que la *gaude sauvage* ou *bâtarde :* elle contient en outre une plus grande proportion de matière colorante qui se trouve principalement dans la partie supérieure de la plante, dans les dernières feuilles et les enveloppes du fruit. D'après cette indication, nous voyons que l'on doit ne la ré-

colter qu'après la fructification, et c'est effectivement ce que l'on pratique ; on l'arrache de terre, on la fait sécher, puis on en fait des bottes qu'on livre au commerce.

M. Chevreul est parvenu à isoler de la gaude un principe colorant d'un beau jaune, la lutéoline, dont nous décrirons bientôt le mode de préparation. Suivant le même chimiste, la décoction de gaude contient les substances suivantes :

1° Une matière non azotée qui donne de la viscosité à l'eau;

2° Une matière azotée;

3° De la lutéoline;

4° Une matière colorante d'un jaune-roux, qui est probablement de la lutéoline altérée;

5° Une matière saccharine;

6° Une matière amère, incolore, soluble dans l'eau et l'alcool;

7° Un principe odorant;

8° Un acide organique libre;

9° Du citrate de chaux;

10° Du citrate de magnésie;

11° Du phosphate de chaux;

12° Du phosphate de magnésie;

13° Du sulfate de chaux;

14° Du sulfate de potasse;

15° Du chlorure de potassium;

16° Un sel organique de potasse;

17° Un sel ammoniacal.

Une décoction de 1 partie de gaude dans 10 parties d'eau bouillie pendant un quart-d'heure et filtrée, dépose, par le refroidissement, des flocons d'un jaune légèrement verdâtre, qui sont formés de *lutéoline, d'une matière cristallisable blanche, d'une matière azotée, d'oxyde de fer, de chaux et de silice*, substances qu'il faut encore ajouter à la suite des parties qui composent la décoction de gaude.

Cette décoction, filtrée après le refroidissement, présente les propriétés suivantes aux principaux réactifs :

Aspect : couleur d'un jaune un peu roux.

Odeur : désagréable et particulière.

Saveur : douceâtre et amère.

Tournesol : le rougit sensiblement.

Alcalis : font virer la couleur au jaune d'or verdâtre.

Acide azotique : fonce la couleur, les autres acides la troublent.

Baryte : précipité d'un beau jaune.

Alun : léger précipité jaune.

Sulfate de peroxyde de fer : colore en brun olivâtre et forme à la longue un précipité brun.

Protochlorure d'étain : précipité jaune abondant.

Acétate de cuivre : précipité jaune-roux tirant sur le vert.

Acétate de plomb : précipité jaune abondant.

L'eau chargée de sels de chaux a la propriété de foncer la couleur de la gaude.

USAGES.

La gaude est employée en teinture; elle fournit des jaunes aussi remarquables par la beauté de leur nuance que par leur solidité.

PRÉPARATION DE LA LUTÉOLINE.

Suivant M. L. Moldenbauer, on peut obtenir cette matière colorante, à l'état de pureté, par le procédé suivant : on introduit 5 à 6 kilogrammes de gaude coupée en morceaux dans un alambic, et on verse dessus une suffisante quantité d'alcool à 80° centigrades : on porte à l'ébullition, puis on abandonne au repos pendant deux jours, on soumet à la presse, on filtre et on chasse l'alcool par la distillation. Les flegmes qui restent sont encore chauds, versés aussitôt après la distillation, dans une capsule de porcelaine, où on les réduit à moitié par l'évaporation; après quoi on laisse refroidir. Pendant la nuit, il se dépose sous forme amorphe, de la lutéoline avec quelques autres matières. On filtre, on lave avec de l'eau distillée froide, et la matière colorante, mélangée à une résine molle et verte, est transportée dans un matras, et on verse dessus quelques travers de doigts d'acide acétique concentré du commerce; on porte à l'ébullition et on filtre tout chaud.

Il n'y a que la lutéoline et une autre matière non encore étudiée, qui se dissolvent aisément dans l'acide acétique bouillant, mais se séparent presque complètement par le refroidissement. On sépare par le filtre l'acide acétique coloré en brun, et on fait sécher dans le vide avant d'extraire la lutéoline par l'éther.

L'extrait de matière colorante ainsi obtenu, fournit quand on le distille avec de l'éther, des croûtes de lutéoline colorée en vert. On dissout ces croûtes dans l'alcool, et lorsqu'on a obtenu 150 centimètres de cette dissolution, on étend de 3 à 4 litres d'eau et on porte à l'ébullition. La lutéoline qui, par le mélange de l'eau, s'est précipitée en flocons, se redissout quand on chauffe. On filtre encore chaud,

et dans la liqueur filtrée, on ne tarde pas à apercevoir, à mesure qu'elle refroidit, de petits cristaux jaunes qui se déposent; après l'entier refroidissement, on recueille ces cristaux sur un filtre et on les fait sécher.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La lutéoline est d'une couleur jaune pur tant à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé. Elle est sans odeur, d'une saveur faiblement amère et astringente. Elle se dissout dans 14,000 parties d'eau froide et 5,000 d'eau bouillante. Il faut 37 parties d'alcool et 625 d'éther pour la dissoudre. Son action sur les réactifs est à peu près semblable à celle de la décoction de gaude.

SECTION DOUZIÈME.

Noix de galle.

La noix de galle est une excroissance ligneuse produite par la piqûre d'un insecte du genre *Cynips* (*Diplolepis gallæ tinctoriæ*), insecte de l'ordre des *Hyménoptères*. On la récolte sur les rameaux et les feuilles de plusieurs espèces de chêne qui croissent dans le Levant. L'insecte, après avoir pratiqué une piqûre, y dépose ses œufs; ceux-ci éclosent, et la larve qui en provient se nourrit aux dépens du végétal; elle s'y change en insecte parfait, et perce son enveloppe pour vivre dans l'air.

On distingue dans le commerce trois sortes de galles : 1° galle noire, 2° galle blanche, 3° galle en sorte. On désigne encore ces trois sortes de galles d'après le pays où elles sont récoltées : en *galle du Levant, de Smyrne* et *d'Alep*. Elles varient dans leur grosseur : leur surface est raboteuse ou lisse; elles sont pesantes ou légères. On donne le nom de galles noires à celles qui présentent cette couleur, et que l'on a récoltées avant la sortie de l'insecte : elles sont pesantes et compactes; c'est l'espèce la plus estimée dans le commerce. Les galles blanches, au contraire, sont légères, plus grosses, et sont plus ou moins creuses dans l'intérieur, ce qui provient de ce que la larve s'est nourrie aux dépens de l'excroissance. Elles sont en outre percées d'un trou. Enfin, la galle en sorte est un mélange variable des deux premières espèces.

La noix de galle contient trois substances distinctes :



1° de l'acide gallique, 2° un principe colorant jaune, 3° du tannin.

Une décoction de 1 partie de noix de galle dans 10 parties d'eau présente les phénomènes suivants avec les réactifs :

Aspect : d'une couleur rougeâtre.
Odeur : de la noix de galle.
Saveur : astringente et amère.
Acides : y forment un précipité.
Alcalis : y font naître un précipité qui se redissout par un excès du précipitant.
Chaux : y développe une couleur brune.
Sels d'alumine : y forment un précipité jaune brunâtre.
Sels de fer (protoxyde) : précipité se formant par le contact de l'air.
Sels de peroxyde de fer : précipité bleu.
Sels de manganèse : ne forment pas de précipité ; la couleur devient plus foncée.

Protosels d'étain :	précipité	jaunâtre.
Persels d'étain :	*id.*	*id.*
Sels de plomb :	*id.*	blanc sale.
Sels de cuivre :	*id.*	brun.
Protosels de mercure :	*id.*	jaune
Persels de mercure :	*id.*	*id.*

USAGES.

La noix de galle est employée dans la teinture en noir de la soie et de la laine : on l'emploie encore pour préparer le coton destiné à recevoir le *rouge des Indes* et dans la fabrication de l'encre. Dans ces divers usages, on donne généralement la préférence à la galle noire d'Alep, comme étant la variété la plus riche en acide tannique (tannin).

SECTION TREIZIÈME.

Cachou.

Le cachou est extrait du *mimosa cathecu*, famille des légumineuses, arbre qui croît à Bombay et au Bengale. On prépare cette substance en faisant bouillir les copeaux de l'intérieur du tronc de l'arbre avec de l'eau ; on évapore la solution jusqu'en consistance sirupeuse, et l'on fait dessécher cet extrait par une évaporation spontanée. On le trouve

dans le commerce sous la forme de gâteaux aplatis dont la surface est raboteuse. On en distingue deux espèces, celui de Bombay et celui du Bengale. Le premier est d'une texture uniforme, d'une couleur rouge foncé. Son poids spécifique est de 1,39. Le second est plus friable et moins ferme. Sa couleur à l'extérieur est chocolat, à l'intérieur, elle est bigarrée de rouge. Son poids spécifique est de 1,28. Suivant Davy, ils sont formés de :

	Cachou de Bombay.	Cachou du Bengale.
Tannin	54,5	48,5
Extractif	34	36,5
Mucilage	6,5	8
Matière insoluble : sable et chaux	5	7
	100,0	100,0

PROPRIÉTÉS.

Le cachou est solide, cassant, compacte ; sa cassure est mate ; il est sans odeur. Sa saveur est très-astringente. L'eau le dissout presque entièrement, et en sépare une matière terreuse qui paraît avoir été ajoutée lors de sa préparation. L'alcool le dissout, à l'exception de la matière mucilagineuse et celle insoluble dans l'eau. Pour séparer le tannin du cachou, il faut évaporer à siccité la solution alcoolique et traiter le résidu par l'eau froide, qui n'attaque pas sensiblement la matière extractive, et évaporer à sec cette solution aqueuse. Ce tannin diffère de celui de la noix de galle, en ce qu'il est plus soluble dans l'eau et qu'il se dissout dans l'alcool. Il précipite le fer en olive, et le composé qu'il forme avec la gélatine passe peu à peu au brun. Une solution de 1 partie de cachou dans 10 parties d'eau présente les résultats suivants aux principaux sels employés dans les fabriques de toiles peintes.

Couleur : brune rougeâtre.
Acides : éclaircissent la couleur.
Alcalis : la couleur devient plus foncée.
Sulfate de protoxyde de fer : précipité olive brun.
— de peroxyde de fer : précipité vert olive.
— de bioxyde de cuivre : précipité brun jaunâtre.
— acide d'alumine et de potasse : la liqueur est éclaircie.
Azotate de peroxyde de fer : précipité vert olive.
— de bioxyde de cuivre : précipité brun jaunâtre

Azotate de plomb : précipité saumon.
— de protoxyde de mercure : précipité café au lait.
Chlorure d'aluminium : précipité jaune-brun.
Protochlorure d'étain : précipité jaune brunâtre.
Bichlorure d'étain : précipité plus foncé.
— de mercure : précipité chocolat clair.
Acétate d'alumine : éclaircit la couleur.
— de cuivre : précipité brun abondant.
— de plomb : précipité couleur saumon.
Bichromate de potasse : précipité brun abondant.

USAGES.

Le cachou est employé dans la teinture en quantités considérables. Sa décoction bouillante fournit des couleurs brunes très-solides, même sans l'intermédiaire d'aucun mordant. On l'utilise principalement pour la laine et le coton.

SECTION QUATORZIÈME.

Sumac.

Le sumac (*rhus coriaria*), famille des térébinthacées, est un arbrisseau qui croît naturellement dans la Syrie, l'Espagne et la France méridionale. Tous les ans on coupe les tiges jusqu'à la racine, on les fait sécher pour les moudre et les livrer au commerce.

Le sumac contient :

De l'acide gallique;
Du tannin;
Une matière colorante jaune verdâtre, dont une partie paraît provenir de la chlorophylle.

L'acide gallique et le tannin paraissent y exister dans les mêmes rapports que dans la noix de galle, mais en quantités moindres pour un poids donné.

Une décoction de 1 partie de sumac dans 10 parties d'eau présente les caractères suivants aux principaux réactifs :

Odeur : assez forte.
Saveur : astringente.
Gélatine : précipité abondant, de couleur blanche.
Alcalis : précipité blanc verdâtre et rougeâtre, avec un excès d'alcali.
Acides faibles : la troublent légèrement.

Chaux : précipité blanc passant au verdâtre et au rougeâtre par le contact de l'air.

Alun : précipité abondant, d'un jaune clair.

Sulfate de peroxyde de fer : précipité abondant, flocons bleus.

Protochlorure d'étain : flocons abondants, blancs jaunâtres.

Acétate de cuivre : flocons bruns jaunâtres.

— de plomb : précipité blanc abondant.

USAGES.

Le sumac a sensiblement les mêmes propriétés tinctoriales que la noix de galle et peut, dans quelques circonstances, lui être substitué. Seulement, comme il est moins riche en tannin que la noix de galle, on doit en employer une beaucoup plus grande quantité pour obtenir des résultats identiques.

SECTION QUINZIÈME.

Orseille.

L'orseille que l'on rencontre dans le commerce, est sous la forme d'une pâte violette entremêlée de débris de végétaux qui ont servi à la préparer. On en distingue deux espèces, l'*orseille de mer* et l'*orseille de terre*.

L'*orseille de mer* est encore appelée *orseille d'herbe, orseille des îles, orseille des Canaries*. On la prépare avec le *lichen roccella* qui croît sur les rochers des îles Canaries, ceux des Açores, du Cap-Vert, de Corse, de Sardaigne, etc.

L'*orseille de terre*, que l'on désigne encore sous les noms d'*orseille d'Auvergne, de Lyon, de Parelle,* se prépare avec plusieurs espèces de lichens :

1° Le *variolaria orcina,* ou *parelle d'Auvergne*, qui, suivant l'état où on la recueille, est appelée *varenne, parelle, parelle maîtresse ;*

2° Le *variolaria aspergilla ;*

3° Le *variolaria dealbata ;*

4° Le *lichen corrallinus*.

De ces quatre plantes, susceptibles de donner de l'orseille, une seule a été soumise à l'analyse ; c'est le *variolaria dealbata*, que M. Robiquet a choisi comme étant la plante de France la plus convenable pour préparer cette matière colorante.

Le *variolaria dealbata* est formé :

1° D'une matière azotée, d'un brun rougeâtre, qui ne présente aucune propriété digne d'être remarquée;

2° D'une résine très-facile à liquéfier, qui paraît formée en grande partie de chlorophylle;

3° D'une matière grasse résineuse;

4° D'une matière gommeuse;

5° Du tissu organique de la variolaire;

6° D'oxalate de chaux;

7° De varioline;

8° D'orcine.

Comme la varioline et l'orcine ne sont pas employées, nous renvoyons aux *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, par M. Chevreul, ainsi que pour les différents procédés employés pour la fabrication de l'orseille, qui tous se rapprochent plus ou moins. Nous nous bornerons à les indiquer d'une manière générale. Ils consistent à faire fermenter la *parelle* avec de l'urine et de la chaux pendant un temps plus ou moins long.

L'orseille cède facilement sa couleur à l'eau; elle prend alors une teinte cramoisie qui tire sur le violet. L'alun y forme un précipité d'un brun-rouge. La dissolution d'étain y forme un précipité rougeâtre.

USAGES.

L'orseille est employée pour produire des violets sur laine et sur soie; on s'en sert aussi pour l'avivage de certaines couleurs, malheureusement, cette matière colorante ne donne que des nuances extrêmement fugitives. M. Hélaine, de Lyon, affirme être parvenu à préparer des couleurs d'orseille bon teint au moyen du siannate d'ammoniaque violette.

SECTION SEIZIÈME.

Carthame.

Le carthame (*carthamus tinctoria*), de la famille des synanthérées. On ne fait usage en teinture que de la fleur de cette plante, que l'on désigne sous les noms de *safran bâtard*, *safran des Indes*. Le carthame passe pour être originaire du Levant : on le cultive dans la France méridionale, en Espagne, en Italie, aux environs de Lyon. La récolte du carthame a lieu à l'époque où la corolle commence à se flé-

trir; on arrose quelques jours auparavant, matin et soir, les corolles. Lorsque la fleur est recueillie, on la comprime entre deux pierres : on la lave avec de l'eau de puits, on la presse entre les mains, puis on la fait sécher sur des nattes que l'on recouvre dans la journée pour les garantir de l'action destructive du soleil. Le carthame le plus estimé dans le commerce est celui que l'on tire du Levant; il contient le double de matière colorante que celui de l'Alsace.

Il existe dans cette fleur deux matières colorantes distinctes : l'une, jaune, est très-soluble dans l'eau; l'autre, rouge, est presque insoluble dans ce liquide.

La matière jaune est sans utilité, la rouge, au contraire, est précieuse pour ses propriétés tinctoriales : les chimistes lui ont donné le nom de *carthamine*.

Suivant l'analyse de M. Dufour, 1000 parties en poids de carthame d'Alexandrie renferment :

62 d'eau. (Elle a été séparée à une température de 15 à 20 degrés.)

Matières enlevées par l'eau au carthame desséché.

34 de poussière formée de débris de la plante et de sable ;
55 d'albumine végétale colorée en jaune verdâtre ;
244 de *matière jaune* acide, mêlée de sulfate de chaux et de potasse ;
42 d'extractif de couleur jaune, de chlorure de potassium, d'acétate de potasse ;
3 de résine.

Matière enlevée par l'alcool froid.

9 de cire particulière.

Matières enlevées par 1,000 *parties d'eau tenant* 80 *parties de carbonate de soude.*

24 de matière jaune semblable à la précédente ;
5 de carthamine. (Elle a été précipitée par le jus de citron.)

Résidus indissous.

496 Ligneux ;
5 Alumine et magnésie ;
2 Peroxyde de fer ;
12 Sable ;
7 Perte.

1,000

Cette analyse ne représente pas toute la quantité de carthamine, car on n'a pas tenu compte de celle entraînée dans les lavages à l'eau froide par l'influence des matières qui l'accompagnent dans la plante.

CARTHAMINE.

On se procure la carthamine de la manière suivante : on place la fleur de carthame dans un sac; on la lave à l'eau courante jusqu'à ce qu'elle ne cède plus de matière colorante jaune. On la retire du sac, puis on la fait macérer pendant deux heures avec son poids d'eau aiguisée de 0,15 de carbonate de soude. On décante la liqueur, on y plonge des étoffes de coton, et l'on ajoute assez d'acide acétique pour neutraliser le carbonate de soude. Dans cette opération, la matière colorante rouge se fixe sur la toile, qu'on lave à l'eau pour lui enlever la matière colorante jaune.

On prend ensuite, pour une partie de toile, 20 parties d'eau tenant en dissolution 1 partie de carbonate de soude. La carthamine se dissout. Après 1 heure d'immersion, on retire la toile de la liqueur; on sature celle-ci par le jus de citron ou par une solution d'acide citrique. L'acide se combine avec l'alcali, et la carthamine mise en liberté se précipite sous forme de flocons d'un rouge cramoisi. On laisse bien déposer, on lave par décantation et l'on fait sécher le précipité sur des assiettes.

Ainsi obtenue, la carthamine est sous la forme d'écailles qui, vues par réflexion, sont d'une couleur verte olive, ayant un reflet verdâtre, et, par transmission, d'un rouge-brun. Elle est insoluble dans l'eau; l'alcool la dissout plus facilement.

La carthamine est un véritable acide qui forme avec les alcalis des combinaisons jaunes cristallisables. Les acides faibles la précipitent de ses dissolutions sous la forme d'un beau rose.

USAGES.

La carthamine est employée dans la teinture en soie pour obtenir des nuances roses et ponceau. Malheureusement, ces nuances, d'un éclat si pur et si frais, sont peu stables et ne résistent pas à l'action de la lumière.

SECTION DIX-SEPTIÈME.

Cochenille.

Après la garance, la cochenille est, sans contredit, la plus précieuse des matières tinctoriales rouges. Elle est un petit insecte, *cocus cacti*, du genre des *Hémiptères*, de la famille des *Gallinsectes*, qui vit dans l'Amérique du sud, sur différentes espèces de cactus, notamment sur le copal. On la récolte tous les ans et on la fait périr dans l'eau bouillante; puis on la dessèche au soleil ou dans des fours convenablement chauffés. C'est dans cet état qu'on la livre au commerce. On en distingue deux espèces : 1° la *cochenille sylvestre;* 2° la *cochenille fine* ou métesque, qui est la plus estimée : ces deux espèces sont encores désignées sous les noms de cochenille grise et de cochenille noire.

La *cochenille sylvestre* est facile à distinguer de la cochenille fine; non-seulement elle est plus petite, mais encore elle est recouverte d'un duvet ou bourre d'apparence cotonneuse.

La *cochenille métesque* doit être grosse, hémisphérique, brunâtre, lisse à sa surface, et avoir des reflets soyeux.

La composition de la cochenille est fort complexe. John lui assigne la composition suivante :

Matière colorante rouge cramoisie. .	50.00
Gélatine.	10.50
Cire grasse.	10.00
Parties de peau.	14.00
Mucilage gélatineux.	14.00
Phosphate et chlorure de potassium / Phosphates de chaux et de fer	1.50
	100.00

Suivant Pelletier et Caventou, la cochenille contient :

1° De la carmine;
2° De la coccine;
3° De la stéarine;
4° De l'oléine;
5° De l'acide coccinique;
6° Du phosphate de chaux;
7° Du phosphate de potasse;
8° Du carbonate de chaux;

9° Un sel organique à base de potasse;
10° Du chlorure de potassium.

Une décoction de 1 partie de cochenille dans 10 parties d'eau présente les caractères suivants :

Couleur : d'un rouge vineux.
Odeur : celle de l'acide coccinique.
Acides : la font virer au rouge jaunâtre et y déterminent un léger précipité.
Alcalis : la font virer au violet.
Eau de chaux : précipité violet abondant.
Alun : la fait virer au violet-rouge.
Protochlorure d'étain : précipité violet.
Bichlorure d'étain : fait virer la couleur au rouge écarlate.
Sulfate de protoxyde de fer : fait virer au gris violeté.
Sulfate de sesquioxyde de fer : précipité olivâtre.
Sulfate de bioxyde de cuivre : précipité violet.
Sel de plomb : précipité violet.
Azotate de protoxyde de mercure : précipité lie de vin.
Azotate de bioxyde de mercure : précipité brun rougeâtre.

Chlorure d'aluminium : précipité violet rougeâtre ; le liquide surnageant est très-foncé et de couleur amarante.

Pelletier et Caventou ont extrait de la cochenille un principe colorant immédiat, qu'ils ont désigné sous le nom de *carmine*. Pour l'obtenir, on traite la cochenille en poudre par l'éther, qui dissout les matières grasses ; on reprend ensuite par l'alcool concentré et bouillant, pour dissoudre la carmine; cette matière colorante se dépose par le repos et le refroidissement de la liqueur. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on la fait dissoudre dans l'alcool froid ; quand la solution est complète, on y ajoute un volume d'éther égal à celui de l'alcool. La carmine étant insoluble dans l'éther se précipite sous forme d'une poudre cristalline d'un beau rouge pourpre.

La carmine peut encore être obtenue par plusieurs procédés que nous ne décrirons pas, cette matière colorante n'étant pas employée dans les arts.

Parmi les fraudes que l'on fait subir à la cochenille, nous citerons les suivantes :

1° On la *talque*. Cette opération a pour objet de faire prendre à la cochenille noire une couleur grise. On reconnaît facilement cette fraude en prenant avec les mains la cochenille, elle les recouvre d'une couche comme farineuse.

Si l'on frotte cette cochenille entre les mains et au-dessus d'une feuille de papier, on recueille la poudre de talc.

2° On y rencontre des morceaux de résine laque, et quelquefois une pâte colorée qui a été roulée dans la cochenille en poudre, et ensuite dans du talc : l'œil peut reconnaître cette fraude. Mais on la constate avec plus de certitude, en faisant macérer quelques grammes de la cochenille à essayer dans une petite quantité d'eau froide; si elle est pure, elle augmente considérablement de volume, mais chaque grain conserve sa forme. Si, au contraire, elle se trouve mélangée avec une pâte colorée, celle-ci se réduit en bouillie.

Dans les arts, on détermine comparativement la valeur tinctoriale des cochenilles, au moyen du colorimètre d'Houtou-Labillardière.

USAGES.

La cochenille est principalement employée dans la teinture sur laine, pour obtenir les couleurs roses, rouges et écarlate. On s'en sert aussi pour préparer la cochenille ammoniacale et le beau rouge de carmin. Comme ces deux produits ont de nombreuses applications, nous décrirons les divers procédés au moyen desquels on peut les obtenir.

PRÉPARATION DE LA COCHENILLE AMMONIACALE EN TABLETTES.

On la prépare en introduisant dans un grand flacon 4 kilogrammes de cochenille métesque réduite en poudre impalpable, sur lesquels on verse 12 kilogrammes d'ammoniaque à 22° Cartier. Après avoir bien agité le mélange, on ferme exactement le flacon et on laisse macérer pendant trois semaines ou un mois; au bout de ce temps, on verse le contenu du flacon dans une chaudière de cuivre étamée, et on y ajoute 1 kil.800 d'hydrate d'alumine : on chauffe légèrement, et pour faciliter le dégagement de l'excès d'ammoniaque, on remue continuellement le mélange avec une spatule en bois blanc. Quand la matière a pris une consistance suffisante pour se solidifier par le refroidissement, on la coule sur des toiles très-propres où on l'étend en couches de quelques centimètres d'épaisseur. Vingt-quatre ou trente heures après, on la découpe en petites tablettes, que l'on place sur des châssis recouverts de toile, pour les faire sécher à l'ombre ou à une douce chaleur, dans une étuve à air chaud.

Pour obtenir la cochenille ammoniacale en pâte, on procède comme il est dit ci-dessus, mais sans addition d'hy-

drate d'alumine. Lors de la concentration de la solution ammoniacale, il est important d'arrêter l'opération avant que la dessiccation de la matière soit complète.

Depuis quelques années, on prépare une cochenille ammoniacale à l'état pulvérulent par voie sèche. Le procédé consiste à faire passer un courant de gaz ammoniac sur de la cochenille bien séchée, réduite en poudre très-fine et placée dans un cylindre animé d'un mouvement de rotation.

USAGES.

La cochenille ammoniacale est employée en teinture et en impression sur laine et sur soie pour produire des roses, cramoisis, violets et lilas.

FABRICATION DU CARMIN DE COCHENILLE.

Cette riche couleur peut s'obtenir par différents procédés, parmi lesquels nous décrirons les trois suivants.

Premier procédé.

On introduit dans une chaudière de cuivre étamée contenant 15 litres d'eau de rivière ou de pluie, 400 grammes de cochenille réduite en poudre fine et 15 grammes de carbonate de soude cristallisé (cristaux de soude). Après 10 minutes d'ébullition modérée, on retire la chaudière du feu, et on projette dans la décoction bouillante 20 grammes d'alun épuré en poudre. Cela fait, on agite quelques minutes au moyen d'une spatule en bois blanc et on laisse reposer l'espace d'une heure. Au bout de ce temps, on décante soigneusement la liqueur surnageante que l'on répartit dans des terrines de grès neuves et bien propres; après l'entier refroidissement, on trouve au fond de chaque terrine une poudre d'un beau rouge pourpre: c'est le carmin. On le sépare de la liqueur et on le fait sécher sur des assiettes à l'abri de la poussière (1).

Deuxième procédé.

Pour préparer le carmin par ce procédé, on fait bouillir 500 grammes de cochenille en poudre dans une chaudière

(1) Par ce procédé, on perd toujours une certaine quantité de matière colorante qui reste en dissolution dans la liqueur. Pour obvier à cet inconvénient, on recueille cette liqueur et on y ajoute une petite quantité de dissolution d'étain qui détermine la formation d'une laque carminée très-employée pour l'enluminage. E. L.

de cuivre étamée contenant 40 litres d'eau de rivière bien limpide ; après 8 à 10 minutes d'ébullition, on retire la chaudière du feu et on projette dans la décoction bouillante 20 grammes de sel d'oseille. Le liquide prend par cette addition une belle couleur rouge. Lorsqu'il est entièrement refroidi, on le filtre au travers d'une chausse de laine et on y verse lentement et en agitant continuellement une dissolution de chlorure d'étain (1). Cette addition doit se faire avec beaucoup de précaution, car un excès communiquerait une teinte brune au carmin et lui enlèverait tout son éclat. Ordinairement, 20 grammes de cette dissolution suffisent pour précipiter toute la matière colorante rouge de 500 grammes de cochenille. On agite et on laisse éclaircir ; quand le précipité s'est bien déposé, on décante le liquide surnageant, et après avoir lavé le carmin avec un peu d'eau froide bien limpide et bien pure, on verse le tout sur un filtre de toile serrée : le carmin reste sur le filtre : il ne reste plus alors qu'à le faire sécher, opération que l'on pratique en l'étendant en couches de 1 centimètre environ dans des plats très-propres.

Si le liquide acide duquel on a précipité le carmin est encore coloré en rouge, on peut en obtenir un carmin de qualité inférieure en y ajoutant une nouvelle quantité de dissolution de chlorure d'étain. De 500 grammes de cochenille, on retire ordinairement 30 grammes de carmin de première qualité. Le marc de cochenille peut servir à préparer une laque *carminée.*

Troisième procédé.

Ce procédé, que d'habiles praticiens considèrent comme supérieur aux deux précédents, tant pour la quantité que par la qualité du produit qu'il procure, s'exécute de la manière suivante : on fait bouillir dans 50 litres d'eau de rivière 500 grammes de cochenille pulvérisée, passée au tamis de soie et préalablement mélangée avec 15 grammes de carbonate de potasse pur. On maintient l'ébullition l'espace de 5 à 6 minutes, puis on passe le tout au travers d'une chausse de laine ; le résidu de cochenille reste dans la chausse.

(1) On prépare cette dissolution de la manière suivante : on fait un mélange de 100 grammes d'acide chlorhydrique et de 50 grammes d'acide azotique purs. On y fait dissoudre très-lentement de l'étain pur en rubans ou en grenailles jusqu'à saturation. Il est convenable de ne préparer cette dissolution que peu de jours avant de s'en servir, et de la conserver dans un flacon bouché à l'émeri. E. L.

La décoction filtrée est remise dans la chaudière qu'on a préalablement nettoyée. Lorsqu'elle commence à bouillir, on y ajoute 25 grammes d'alun en poudre dont on facilite la dissolution en remuant avec une spatule en bois blanc. Par cette addition, le liquide change aussitôt de couleur et devient d'un rouge pourpre brillant : on retire alors la chaudière du feu ; on laisse éclaircir et au bout d'une heure l'on décante soigneusement ; la liqueur est mise de nouveau sur le feu et additionnée de 15 grammes de colle de poisson dissoute dans un litre d'eau (1). On agite quelques minutes et on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition. A cette époque on voit le carmin apparaître à la surface du bain sous forme de gros flocons rouges d'apparence gélatineuse. Il est important de retirer immédiatement la chaudière du feu, car l'expérience prouve que lorsqu'on soumet le carmin à une ébullition prolongée, il perd une partie de son feu et de son éclat. On a soin de remuer quelques minutes et on laisse ensuite reposer pendant 8 à 10 heures, afin que le carmin puisse se déposer au fond de la chaudière. On décante alors le liquide surnageant : le carmin est lavé avec un peu d'eau distillée froide, recueilli sur un filtre et mis à sécher.

Nota. Dans la préparation du carmin il est essentiel de n'employer que des vases en terre, en bois blanc, ou en cuivre étamé. La pulvérisation de la cochenille doit toujours s'opérer dans des mortiers de verre ou de marbre, car ceux en cuivre ou en fer ont le grave inconvénient de noircir cette matière colorante.

(1) La meilleure manière de préparer la colle de poisson consiste à la faire macérer pendant douze heures dans une petite quantité d'eau froide. Par cette macération, elle augmente considérablement de volume, et devient gélatineuse. Pour la dissoudre complétement, on verse dessus une suffisante quantité d'eau bouillante. Quand la dissolution est opérée, on la passe au travers d'un tamis pour en séparer les corps étrangers qui peuvent s'y trouver. C'est dans cet état qu'on doit l'employer pour la préparation du carmin. E. L.

M. Hunt assure que la lumière a une très-grande influence sur l'éclat de ce produit. Quand la préparation est faite au soleil, la nuance est d'une splendeur magnifique; par un temps nuageux, cette splendeur n'existe plus; si la préparation enfin a lieu dans l'obscurité, la vivacité de la nuance diminue encore, elle est moins intense et rousse. Ce n'est pas seulement sur le carmin que s'exerce cette influence de la lumière directe, elle est la même pour le bleu de Prusse.

M. Burgh, fabricant très-habile et l'un de nos abonnés, à qui nous parlions de cette observation de M. Hunt, nous a confirmé ce fait, comme l'ayant remarqué lui-même en nombreuses circonstances. *(Moniteur scientifique.)*

USAGES.

Le carmin est surtout employé par les coloristes.

LAQUE CARMINÉE.

Cette laque, qu'on emploie fréquemment dans l'enluminage, s'obtient économiquement du résidu de cochenille dont on a extrait le carmin. Voici la meilleure manière de procéder. On fait bouillir 500 grammes de ce résidu desséché ou fortement pressé avec 30 litres d'eau limpide. Après une demi-heure d'ébullition, on passe le tout au travers d'un tamis de soie ou d'une chausse : le marc est lavé avec une petite quantité d'eau tiède qu'on réunit à la première décoction après l'avoir filtrée. La liqueur étant complètement refroidie, on y ajoute peu à peu, et en remuant continuellement, de 12 à 15 grammes de dissolution de chlorure d'étain (1) : il se forme un précipité d'un beau rouge ; lorsqu'il est bien déposé, on décante le liquide et on lave ledit précipité par décantation, puis on le recueille sur une toile. D'autre part, on fait dissoudre 1 kilogramme d'alun épuré dans 10 litres d'eau bouillante ; on ajoute à cette dissolution une dissolution de carbonate de potasse jusqu'à cessation de précipité. Ce précipité est de l'alumine ; on le lave à différentes reprises avec de l'eau bouillante : on le recueille ensuite sur une toile serrée ; et lorsqu'il est convenablement égoutté, on le mélange intimement avec le précipité de cochenille, obtenu comme il est indiqué ci-dessus. Quand le mélange présente une nuance rose bien uniforme, on l'étend sur une toile pour le faire sécher.

On pourrait encore obtenir une laque carminée d'une belle nuance rose, en traitant la cochenille ayant servi à l'extraction du carmin, comme nous l'avons indiqué page 176 pour la préparation de la laque de garance.

SECTION DIX-HUITIÈME.

Indigo.

L'indigo est l'une des substances les plus précieuses parmi les matières colorantes : il fournit à la teinture les bleus solides sur la laine, le coton et la soie. Il existe dans un grand nombre de végétaux, principalement dans le genre *indigo-*

(1) Voir ces préparations, page 211.

fera, d'où on l'extrait par la fermentation. L'indigo fut importé en Europe vers le XVIe siècle. Dans le commerce, on en distingue quatorze espèces, qui sont ensuite partagées en plus ou moins de variétés. Nous n'examinerons que les indigos de Guatemala et du Bengale, qui sont les estimés.

INDIGO GUATEMALA.

Cet indigo se partage en 7 variétés :

1° Indigo flor;
2° *Sobre* supérieur;
3° *Sobre* bon;
4° *Sobre* ordinaire;
5° *Cortes* supérieur;
6° *Cortes* bon;
7° *Cortes* ordinaire.

INDIGO BENGALE.

Cet indigo offre au commerce 13 variétés :

1° Bleu léger, bleu fin, bleu flottant;
2° Surfin violet;
3° Surfin pourpre;
4° Le fin violet;
5° Le fin violet pourpre;
6° Le bon violet;
7° Le violet rouge;
8° Le violet ordinaire;
9° Le fin et le bon rouge;
10° Le bon rouge;
11° Le fin cuivré;
12° Le moyen cuivré;
13° Le cuivré ordinaire et bas.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'indigo est solide, d'une couleur bleu foncé tirant sur le violet; plus ou moins léger. Il prend par le frottement d'un corps dur une teinte cuivrée. En général, on doit donner la préférence à ceux qui ont un aspect violet, et rejeter ceux qui sont bleus ou bleus verdâtres, et qui, dans la cassure, présentent des veines brunes ou blanches. Il doit être inodore. Ceux qui présentent une couleur obscure ou terne indiquent qu'ils ont subi une altération dans leur préparation.

Les indigos du commerce sont toujours mélangés, et il est très-difficile d'en pouvoir déterminer la valeur d'après leurs propriétés physiques.

Les défauts que l'on rencontre dans les indigos sont désignés sous les noms : 1° d'*éventé*, 2° *piquetés*, 3° *rubanés*, 4° *brûlés*, 5° *pierrés*.

Ils sont *éventés*, lorsque la cassure intérieure présente une espèce de moisissure blanche;

Piquetés, lorsque l'intérieur est parsemé de points blancs et de petites cavités blanches;

Rubanés, quand la cassure présente des couches de nuances différentes;

Brûlés, lorsqu'en les pressant ou les cassant, ils se divisent en fragments plus ou moins noirs;

Pierrés ou *sablés*, quand ils présentent à l'intérieur du sable ou des pierres.

ESSAIS DES INDIGOS.

On détermine la quantité d'eau en prenant 10 grammes d'indigo en poudre; on les dessèche à la température de l'eau bouillante. La différence de deux pesées donne la quantité d'eau. Il donne ordinairement 0gr.03 de perte. On pèse ensuite 1 gramme d'indigo desséché et on l'incinère dans une capsule de platine. Il se sublime et se décompose en partie. Il reste un résidu de 0gr.07 produit par les matières étrangères: d'après le produit du résidu, on détermine la valeur des différentes espèces d'indigo.

On peut encore déterminer la valeur comparative de l'indigo par l'essai au chloromètre. On prend 1 gramme d'indigo que l'on fait dissoudre dans 12 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé; on étend la solution d'eau de manière à former un litre de liquide. On prend une quantité déterminée de cette liqueur, et l'on y verse du chlorure de chaux en quantité suffisante pour la décolorer; on opère de la même manière pour tous les échantillons d'indigo. Ils seront d'autant plus riches en matière colorante, qu'ils auront exigé davantage de chlorure. En général, ces essais ne peuvent fournir que des approximations qui, cependant, peuvent être d'un grand secours dans la pratique.

M. Chevreul a donné une analyse de l'indigo, que nous reproduisons :

Indigotine.	45
Ammoniaque. / Matière verte. / Extractif. . . / Gomme. . . .	12
Résine rouge.	36
Carbonate de chaux.	2
Oxyde de fer. / Alumine. . . .	2
Silice.	3
	100

On voit par cette analyse que l'indigo du commerce ne contient en moyenne que 45 pour cent d'indigo réel ou *indigotine*. Comme c'est à cette matière que les indigos doivent leurs propriétés tinctoriales, nous allons décrire la manière de l'obtenir à l'état de pureté.

INDIGOTINE.

On obtient l'indigotine en chauffant de l'indigo en poudre dans deux creusets renversés l'un sur l'autre, pl. 12, fig. 227. L'indigo est introduit dans le creuset inférieur, et celui-ci recouvert par le second : on les lute ensemble avec de l'argile, et l'appareil est ensuite placé dans un fourneau, de manière que le creuset inférieur le dépasse un peu. On l'entoure de charbons incandescents; il est essentiel de ne pas trop élever la température; au bout de quelque temps, l'indigotine se sublime contre les parois du creuset supérieur. Quand on juge l'opération terminée, on laisse refroidir, puis on enlève le produit que l'on renferme dans un flacon bouché à l'émeri.

L'appareil que nous avons décrit pour la préparation de l'alizarine, pl. 14, fig. 251, peut également servir à préparer l'indigotine. On n'a qu'à substituer de l'indigo à la garancine dans le cylindre J, et conduire l'opération comme il est indiqué, vol. 4, pages 167 et suivantes.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'Indigotine se présente sous la forme d'une poudre d'un beau violet pourpré, ou en aiguilles cuivrées, douées d'un éclat métallique. Elle est complètement insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les alcalis n'exercent aucune action sur elle. Il en est de même des acides étendus d'eau.

L'acide sulfurique concentré la dissout. Mais cette dissolution n'est pas simple, car l'indigotine se combine avec l'acide, et forme :

1° De l'acide sulfopurpurique ;
2° De l'acide sulfindigotique ;
3° De l'acide hyposulfindigotique.

ACIDE SULFOPURPURIQUE.

Pour l'obtenir, on traite 1 partie d'indigo en poudre fine, par 5 parties d'acide sulfurique monohydraté. En chauffant pendant quelque temps le mélange à une température de + 50° C. environ, l'indigo se dissout, et on obtient une liqueur d'une couleur pourpre. Si on ajoute à cette liqueur plusieurs fois son volume d'eau, il s'en sépare un précipité bleu, qu'on recueille sur un filtre : comme ce précipité est soluble dans l'eau et insoluble dans les acides faibles, on le lave dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, afin d'en éliminer l'acide sulfurique ; on reconnait qu'il en est ainsi, lorsque les eaux de lavage ne donnent plus de précipité avec le chlorure de baryum. Ce résultat obtenu, la matière colorante bleue qui reste sur le filtre est l'acide sulfopurpurique à l'état de pureté. On peut en opérer la dessiccation en le chauffant dans le vide, à une température un peu supérieure à + 100° C.

Cet acide, qu'on nomme aussi *pourpre d'indigo*, est d'une belle couleur bleue inclinant au rouge. Comme nous l'avons déjà dit, il est insoluble dans les acides étendus et même dans les solutions salines ; mais il se dissout dans l'eau pure en la colorant en bleu. Il s'unit aux bases alcalines avec lesquelles il forme des combinaisons solubles dans l'eau.

ACIDE SULFINDIGOTIQUE.

Cette deuxième combinaison de l'acide sulfurique avec l'indigotine se forme lorsqu'on chauffe 1 partie d'indigo en poudre avec 15 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé. En maintenant le mélange pendant quelques heures à une température maximum de + 60° C., l'indigo se dissout complètement ; la dissolution, qui est d'un bleu presque noir, est en partie formée d'acide sulfindigotique : la proportion en est d'autant plus grande, que la quantité d'acide sulfurique, par rapport à l'indigo, est elle-même plus considérable. Lorsqu'on veut extraire l'acide sulfindigotique de cette dissolution (ce qui n'est jamais utile pour le besoin des arts), on l'étend de 30 à 35 fois son volume d'eau et on filtre. La

liqueur filtrée est alors saturée par une dissolution concentrée de carbonate de potasse. Il se produit un précipité abondant de sulfindigotate de potasse. Pour en séparer le sulfate de potasse, on le lave, à différentes reprises, avec une dissolution d'acétate de potasse : on en élimine ensuite ce dernier sel par un ou plusieurs lavages à l'alcool. En traitant le sulfindigotate de potasse ainsi obtenu et en dissolution dans l'eau, par l'acétate de plomb, il se forme un sel insoluble duquel on peut extraire l'acide sulfindigotique. Nous n'entrerons pas dans les détails de l'opération, car, comme nous l'avons déjà dit, cet acide ne présente, à l'état de pureté, qu'un intérêt purement scientifique. A l'état impur et en combinaison avec la potasse, il constitue, avec l'hyposulfindigotate de potasse, la partie colorante des bleus solubles (carmin d'indigo) et de la dissolution sulfurique d'indigo.

ACIDE HYPOSULFINDIGOTIQUE.

On forme cet acide lorsqu'on fait digérer l'indigo en poudre fine avec un grand excès d'acide sulfurique fumant, dit de Nordhausen. L'acide hyposulfindigotique ne peut être obtenu à l'état de pureté, que par des opérations délicates et compliquées. Obtenu comme il vient d'être dit, il se trouve toujours mélangé avec les acides sulfopurpurique et sulfindigotique, et constitue avec eux la *dissolution de sulfate d'indigo des teinturiers,* dont nous donnons ci-après le mode de préparation.

PRÉPARATION DU SULFATE D'INDIGO POUR LES ARTS.

Cette dissolution, qu'on nomme aussi *composition d'indigo,* se prépare de la manière suivante : on prend 1 kilogramme d'indigo flor réduit en poudre fine et on le délaie, au moyen d'un tube de verre, avec 4 kilogrammes d'acide sulfurique fumant, dit de Nordhausen. On met ce mélange dans un grand matras en verre A, pl. 14, fig. 250, que l'on place sur un bain-marie. On laisse le mélange en contact pendant 12 heures, en ayant la précaution de le remuer de temps en temps. On chauffe ensuite le bain-marie, qui transmet sa chaleur au matras; mais pour ne pas altérer l'indigo, il est essentiel que la température ne s'élève pas audessus de + 60° C.

On maintient le mélange à cette température pendant quelques heures; lorsque l'indigo est entièrement dissous, on retire le matras de son bain-marie, et on conserve la dissolution dans des flacons bouchés à l'émeri.

USAGES.

Cette préparation est employée dans les teintureries sous le nom de *composition d'indigo*. On s'en sert aussi pour obtenir la *distillée* et le *bleu soluble*.

DISSOLUTION SULFURIQUE D'INDIGO, DÉSIGNÉE SOUS LES NOMS DE SULFATE OU ACÉTATE D'INDIGO DANS LES FABRIQUES D'INDIENNES.

Pour préparer cette dissolution, on fait dissoudre 1 kilogramme d'indigo en poudre dans 7 kilogrammes d'acide sulfurique; on met ce mélange dans une terrine que l'on place sur un bain-marie; on chauffe au plus à 50° C.; on laisse en contact pendant 24 heures. On verse lentement dans la dissolution 4 litres d'eau; on laisse refroidir, et on y verse une solution chaude de 7 kilogrammes d'acétate de plomb dans 8 litres d'eau; remuer le mélange et y mettre 180 à 360 grammes de chaux vive délayée dans 2 litres d'eau, laisser refroidir et filtrer.

Dans cette préparation, on pourrait remplacer avec avantage les 7 kilogrammes d'acide à 66° Baumé, par 4 ou 5 kilogrammes d'acide fumant. Ce dernier, étant un agent dissolvant plus énergique de l'indigo, en altère beaucoup moins le principe colorant.

COMPOSITION DISTILLÉE.

Cette préparation est principalement employée par les teinturiers sur soie. Elle est formée par les sulfindigotates et les hyposulfindigotates de potasse ou de soude. Voici la manière dont on la prépare. Ayant obtenu la dissolution de sulfate d'indigo, comme il est dit page 218, on l'étend de 40 à 50 fois son volume d'eau et on filtre. On remplit aux 4/5 de sa capacité, une chaudière en cuivre, de cette liqueur, et on la chauffe jusqu'à + 60° C. environ : lorsqu'elle a acquis cette température, on y plonge des morceaux de laine blanche tissée, bien nettoyée, et qui d'ordinaire, servent à cette opération plusieurs fois : on les y laisse tremper pendant 6 heures; on les retire et on les lave à l'eau courante pour enlever l'acide sulfurique. Les acides sulfindigotique et hyposulfindigotique sont fixés sur la laine et la teignent en bleu. On la fait ensuite digérer dans de l'eau très-chaude contenant une petite quantité de carbonate de soude (cristaux de soude). Les deux acides bleus se dissolvent en combinaison avec la soude. Après quelques heures de contact, on retire la laine qui doit se trouver complète-

ment décolorée; la solution est alors d'un bleu très-intense et très-pur; c'est dans cet état que les teinturiers l'emploient pour teindre la soie en bleu; mais depuis quelques années, on la remplace souvent par le *bleu soluble*, ou carmin d'indigo, dont nous allons parler.

BLEU SOLUBLE OU CARMIN D'INDIGO.

Cette matière colorante est aujourd'hui très-employée par les teinturiers et les imprimeurs sur étoffes. Elle ne diffère de la *composition distillée* que par la concentration; car, comme cette dernière, elle est un mélange de sulfindigotates et de hyposulfindigotates de potasse ou de soude. On l'obtient facilement en traitant la laine par la dissolution de sulfate d'indigo, en opérant comme pour la composition distillée : on lave ensuite la laine à l'eau courante, puis on la met à digérer pendant 6 heures au moins, dans de l'eau à + 80° C., dans laquelle on a préalablement dissous un peu de carbonate de potasse ou de soude. On retire la laine pour faire évaporer les liqueurs jusqu'à un certain point : le bleu soluble se précipite; on le recueille sur une toile et on le conserve en pâte : pour l'avoir en tablette, on en opère la dessiccation dans une étuve chauffée à une température de + 50 à 60° C., après l'avoir mélangé avec une petite quantité de mucilage de gomme arabique.

Le bleu soluble en pâte se distingue par un beau reflet cuivré. Lorsqu'il est pur, il doit se dissoudre complètement dans l'eau bouillante et même dans l'eau froide. Ce produit, tel qu'on le trouve dans le commerce, est presque toujours altéré par des corps étrangers, parmi lesquels nous citerons l'alumine, la fécule, la mélasse, etc.

LIQUEUR D'ÉPREUVE POUR LE CHLORE.

8 grammes d'indigo en poudre : les dissoudre dans 66 grammes d'acide sulfurique à 66 degrés; mettre dans une bouteille 800 grammes d'eau et faire un trait au niveau du liquide; en retirer une partie et y mettre la solution d'indigo; achever de remplir avec de l'eau jusqu'au trait : cette première liqueur est la solution normale. Pour les essais, on prend 1 partie de cette première liqueur et 9 parties d'eau.

INDIGO BLANC.

L'indigo blanc se produit lorsqu'on soumet l'indigo bleu à l'action de certains agents réducteurs avides d'oxygène. On le prépare par le procédé suivant : On introduit dans un vase en grès, de 20 à 25 litres de capacité, 100 grammes

d'indigo flor en poudre impalpable, 200 grammes de sulfate de protoxyde de fer et 300 grammes de chaux vive, préalablement hydratée et tamisée. Cela fait, on remplit le vase avec de l'eau à + 30 à + 40° C.; on agite vivement le mélange pendant quelques minutes, puis on ferme exactement le vase. Après un repos de 48 heures, on décante, à l'aide d'un siphon, la liqueur claire dans un grand flacon dont le fond est couvert d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique pour saturer la chaux. Pour préserver le liquide du contact de l'air, ce qui est important, on verse dessus une légère couche d'huile. Au bout de quelques jours, il s'est formé au sein du liquide d'abondants flocons d'un blanc grisâtre; on les recueille soigneusement sur une toile blanche, et on les lave aussi promptement que possible : d'abord avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, ensuite avec de l'eau pure préalablement bouillie et refroidie dans un vase fermé. On presse le dépôt entre plusieurs doubles de papier joseph, puis on le dessèche dans le vide sec.

L'indigo blanc, ainsi préparé, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il ne s'unit pas directement aux acides faibles, mais l'acide sulfurique fumant peut le dissoudre. Il s'unit facilement aux alcalis, et ses combinaisons saturées sont d'abord d'une belle couleur, mais elles bleuissent rapidement au contact de l'air.

Un excès de chaux forme, avec l'indigo blanc, une combinaison jaune qui est presque insoluble dans l'eau.

L'indigo blanc, combiné à un alcali, s'unit, par double décomposition, aux protoxydes de fer, d'étain, de plomb; ces composés sont insolubles. Ils sont blancs et bleuissent rapidement à l'air.

Les sels de cuivre colorent en bleu la dissolution d'indigo blanc. D'après les analyses de Dumas, la composition de l'indigo blanc ne diffère de celle de l'indigo bleu que par deux équivalents d'hydrogène, que le premier renferme en plus.

Nous nous sommes arrêté sur tous ces phénomènes, parce qu'ils intéressent l'industrie : ils servent à expliquer ceux qui se passent soit dans les cuves à bleu, soit dans la préparation des couleurs ayant pour base l'indigo.

Il nous resterait à expliquer l'action de l'acide azotique sur l'indigo et les produits qui résultent de cette action, mais comme cette question est plutôt du domaine de la science que de celui de la chimie appliquée, nous la passerons sous silence.

CHAPITRE IV.

SUBSTANCES NEUTRES D'ORIGINE VÉGÉTALE.

Sous le nom générique de substances neutres végétales, nous comprenons tous les composés qui ne manifestent aucune réaction acide ni basique, ou du moins ceux dans lesquels ces caractères sont peu tranchés. Ces substances sont très-nombreuses, mais nous ne parlerons que des plus importantes ou de celles qui, par leurs transformations, peuvent fournir des produits utiles aux arts industriels ou à la médecine.

SECTION PREMIÈRE.

Dextrine.

La fabrication de la dextrine a pris depuis une dizaine d'années une grande extension. Aujourd'hui cette substance remplace la gomme dans plusieurs de ses applications les plus importantes.

PRÉPARATION DE LA DEXTRINE.

On connaît dans le commerce trois qualités de dextrine: 1° La dextrine blonde; 2° la dextrine blanche; 3° la dextrine sucrée ou sirupeuse. Chacune de ces qualités se prépare par un procédé spécial que nous décrirons dans l'ordre suivant.

DEXTRINE BLONDE.

Cette dextrine, qui est la plus anciennement connue, se prépare économiquement en chauffant la fécule à une température de + 210 à + 220° du thermomètre centigrade. Pour effectuer cette opération, on étend la fécule sèche en couches de 3 à 4 centimètres d'épaisseur sur des tablettes en tôle, et on l'expose dans une étuve chauffée à 220 degrés environ. Par l'influence de la chaleur, la fécule se désaggrège et éprouve une légère torréfaction qui lui communique cette teinte jaune clair qui caractérise la dextrine blonde du commerce. A ce moment, on enlève les tablettes et on verse le produit dans des tonneaux en bois blanc.

Dans quelques fabriques, on obtient cette dextrine en exposant la fécule dans un grand bassin plat, placé dans un

bain d'huile chauffé à une température de + 210 à + 220° centigrades. Pour accélérer l'opération, on retourne de temps à autre, afin de mettre successivement toutes les parties de la fécule en contact avec la chaleur. Quand elle a acquis une couleur légèrement jaunâtre, sa transformation en dextrine est opérée.

Quel que soit le mode de chauffage employé, il est toujours utile de ne pas dépasser de beaucoup la température de + 220 degrés centigrades. A une température plus élevée, on obtiendrait un produit très-coloré et par conséquent moins apprécié.

La dextrine ainsi préparée est souvent désignée sous le nom de *léiocomme;* elle présente l'apparence pulvérulente de la fécule; elle est inaltérable à l'air et se dissout dans l'eau et dans l'alcool aqueux.

DEXTRINE BLANCHE.

Pour préparer la dextrine blanche, on procède de la manière suivante : supposons qu'on veuille opérer sur 500 kilogrammes de fécule; on verse 1200 grammes d'acide azotique à 34 degrés Baumé dans 150 litres d'eau bien limpide; on agite quelques minutes et on délaie avec soin les 500 kilogrammes de fécule dans cette eau acidulée : quand le mélange est exact, on obtient une pâte d'une consistance suffisante pour façonner en pains; on expose ces pains dans un séchoir à air libre, où on les laisse jusqu'à dessiccation complète. Ce résultat obtenu, on les écrase à l'aide d'une batte ou d'un pilon, et l'on étend la fécule sur des tablettes que l'on porte dans une étuve chauffée à une température de + 110 à + 120 C. En maintenant la température dans ces limites pendant quelques heures, la fécule se trouve transformée en dextrine. Alors on enlève les tablettes de l'étuve et on en retire la dextrine que l'on renferme dans des tonneaux.

Ce procédé, dont l'invention est due à M. Payen, donne un produit parfaitement blanc, soluble dans l'eau, et pouvant remplacer avantageusement la gomme arabique dans plusieurs de ses applications.

Depuis quelque temps, on trouve dans le commerce un produit nommé *gommeline* qui n'est autre chose que de la dextrine. Pour le préparer, on substitue l'acide chlorhydrique à l'acide azotique. Pour 500 kilogrammes de fécule blanche, on emploie 100 litres d'eau acidulée par 1 kilogramme d'acide chlorhydrique à 22° de l'aréomètre Baumé. On délaie la fécule dans ce liquide et on dessèche le mélange dans

une étuve chauffée à + 60 ou + 65 C. Après la dessiccation, la fécule est réduite en poudre et étendue en couches de 4 à 5 centimètres d'épaisseur, dans des caisses en zinc ayant 60 centimètres de long, 40 centimètres de large, et 5 décimètres de profondeur. On place ces caisses dans une étuve dont on élève la température à + 120 à + 125. Au bout de 4 heures, la fécule se trouve transformée en *gommeline* ou dextrine blanche.

FABRICATION DES GOMMES ARTIFICIELLES AVEC L'AMIDON, LA FARINE ET AUTRES SUBSTANCES AMYLACÉES, PAR M. C. O'NEILL (1).

Le procédé dont il va être donné une description détaillée consiste :

1° A soumettre l'amidon, la farine ou autre substance amylacée à l'action de la vapeur de l'acide chlorhydrique ou autre acide, ou de vapeurs qui passent à l'état acide pendant l'opération, lesdites substances ainsi traitées étant chauffées à la température convenable avant et après l'introduction des gaz ou des vapeurs.

2° A faire usage, dans l'opération indiquée, de l'appareil dont on va faire la description.

L'amidon, la farine ou la substance amylacée est renfermée dans une chambre cylindrique dans laquelle on introduit le gaz ou la vapeur, et qui est contenue dans une autre capacité ou chemise chauffée par la vapeur d'eau ou autre agent, afin d'y répartir uniformément la chaleur.

Fig. 253, pl. 14. Vue en élévation de l'appareil.

Fig. 254. Section suivant sa largeur.

Fig. 255. Section transversale.

a, a, cylindre horizontal en fonte ou autre métal dont les extrémités sont fermées par des couvercles *b,b* et *c,c*, composés de deux parties, l'une supérieure et l'autre inférieure, afin de pouvoir les ôter plus aisément lors du chargement du cylindre, et enlever la charge lorsqu'elle est convertie en gomme artificielle. Ce cylindre *a* est entouré par une chemise en tôle *d,d*, et l'intervalle entre lui et cette enveloppe est rempli à peu près entièrement avec de l'eau qui est chauffée par un feu brûlant sur la grille *e*. Les produits de la combustion circulent dans des carneaux sous l'appareil.

(1) Il est inutile que nous fassions remarquer que le produit désigné par M. C. O'Neill sous le nom de *gommes artificielles*, n'est autre chose que la dextrine ordinaire. Seulement le procédé de cet habile chimiste nous a paru d'une application plus simple que ceux que nous avons décrits, et c'est à ce titre que nous avons cru devoir le reproduire. E. L.

On peut aussi communiquer la chaleur à l'intérieur du cylindre *a* par tout autre moyen convenable, seulement il est nécessaire, pour obtenir une température supérieure à celle où l'eau bout à la pression ordinaire, de faire le cylindre et son enveloppe suffisamment forts pour résister à la pression requise et de disposer une soupape de sûreté sur la chemise *d,d*, pour que la vapeur puisse s'échapper aussitôt que la pression devient trop élevée, un manomètre à mercure pour indiquer la pression, et enfin, un tuyau d'alimentation d'eau, le niveau de ce liquide à l'intérieur étant marqué par l'indicateur en verre *f*. La soupape de sûreté et le tuyau d'alimentation ne sont pas représentés dans les figures, et sont les mêmes que les appareils de ce genre employés ordinairement pour les chaudières à vapeur.

Sur la portion supérieure du cylindre *a* est attaché un tuyau *g* qui passe à travers une boîte à étoupes *h* par le couvercle *i* du trou d'homme *j*; ce tuyau a pour objet d'évacuer l'eau et les vapeurs qui s'échappent de l'amidon, de la farine ou de la substance amylacée. A l'intérieur de ce cylindre règne un arbre *k, k* auquel sont fixés les bras ou agitateurs *l, l*; cet arbre, avec ses agitateurs, est mis en état de rotation par une courroie qui commande une poulie *m* fixée sur cet arbre. Pour opérer, on procède ainsi qu'on va le dire, en se bornant aux détails nécessaires pour le traitement de la farine ou de la fécule de pomme de terre du commerce.

On enlève les couvercles *b* ou *c* ou l'un d'eux seulement, et on charge le cylindre avec 225 kilogrammes de la matière amylacée sur laquelle on veut opérer, et qui, avec un appareil ordinaire, le remplit environ au tiers de sa capacité. Le chargement opéré, on replace les couvercles ou celui qui a été enlevé, et on met les agitateurs *l, l* en mouvement. Pendant qu'on remplissait le cylindre, on allumait le feu sur la grille *e* pour élever le bain-marie de l'enveloppe *d, d* à la température propre à laquelle on doit porter la farine contenue dans le cylindre. Cette température varie entre 115 et 150° C., c'est-à-dire que la première température est la plus basse à laquelle on puisse travailler avec succès, et la seconde la plus élevée qu'on puisse appliquer avec avantage.

Je ferai remarquer ici que la gomme qui est produite à des températures différentes, a aussi des propriétés diverses, et qu'en prenant pour types les gommes naturelles, on peut établir comme règle générale que plus la température est élevée entre ces limites, plus la gomme est de bonne qualité, mais la couleur de cette gomme a ordinairement une

étroite liaison avec la température à laquelle elle a été produite, c'est-à-dire que plus la température est basse, plus la gomme est blanche, et réciproquement, de façon que quand on a besoin de produire une gomme très-légèrement colorée, on opère à la plus basse température possible, et que quand on ne tient pas compte de la couleur, il est plus économique d'opérer à une température plus élevée.

La température à l'intérieur du cylindre *a* peut être déterminée à quelques degrés près par les indications du manomètre, puisqu'on sait que la température de l'eau et de la vapeur à l'intérieur de la chemise *d*, *d*, s'élève avec la pression, qui, elle-même, peut être réglée par la soupape de sûreté. On peut aussi s'assurer de temps à autre de cette température, en introduisant la boule d'un thermomètre dans la farine à travers l'un des couvercles *b* ou *c*, dont chacun est percé d'un trou *n* et *o*, fig. 254, fermé par un couvercle *p* et *q*.

Le temps nécessaire pour porter la farine à la température exigée est généralement de 4 heures environ, mais dépend en grande partie de l'état de cette farine elle-même avant de l'introduire dans le cylindre *a*. Si cette farine est bien sèche, il faut moins de temps pour lui faire acquérir cette température, et il en faut davantage si elle est humide et mouillée. Pendant le travail de la conversion de la farine en gomme, la vapeur aqueuse qui s'en échappe est libre de sortir par le tuyau *g*, et lorsque cette farine a atteint la température voulue, on introduit la vapeur acide dans le cylindre *a*, en opérant comme il suit :

Supposons comme exemple qu'on fasse usage de l'acide chlorhydrique, quoique la marche de l'opération soit exactement la même avec les autres gaz ou vapeurs acides, et ne diffère que par la manière particulière dont on produit ces gaz ou ces vapeurs. D'abord on prend l'acide chlorhydrique du commerce qui paraît le plus commode pour produire la vapeur en question, mais tous les chimistes savent qu'il est plusieurs autres moyens pour les produire.

On prend donc 150 grammes d'acide chlorhydrique concentré du commerce, d'une densité de 1,080, et on y ajoute 50 grammes d'eau. On place le tout par égales portions dans deux cornues en verre, en terre ou en plomb d'une capacité chacune de 150 grammes, puis on insère le bec de l'une de ces cornues dans le trou *n* du couvercle *b* du cylindre en fonte *a*, tandis que dans le trou correspondant *o* du couvercle opposé *c*, on insère le bec de l'autre cornue. Cela fait, on applique la chaleur à la panse de chacune d'elles, jusqu'à

ce que l'acide bouille, l'acide distille et passe par le côté pour se rendre dans l'intérieur du cylindre *a*, où il se mélange à l'air, et est absorbé par la farine qu'on maintient à l'état d'agitation, pour que toutes ses particules puissent être mises en contact avec le gaz ou la farine, et que la conversion de celle-ci en gomme puisse avoir lieu. Le tuyau *g* sert à évacuer l'excès de ces vapeurs acides, et détermine, en donnant naissance à un courant dans l'intérieur, une répartition ou une action plus complète des vapeurs acides.

Si l'on veut obtenir des produits de première qualité, ce poids d'acide ne doit pas être évaporé en moins de 15 minutes, car il faut à peu près cet intervalle de temps pour que la totalité de la farine soit exposée à son influence, et il y a avantage à ménager un petit espace libre tout autour du col de la cornue dans le point où elle pénètre dans le cylindre, afin de déterminer un léger courant d'air qui, en se mélangeant à la vapeur, la distribue d'une manière complète à l'intérieur.

Les gommes fabriquées par ce procédé ont toujours une légère réaction acide aux papiers-réactifs, et comme cette acidité pourrait avoir des inconvénients, on ajoute à la gomme une quantité suffisante d'alcali en poudre, afin de neutraliser l'acide, ou bien on fait passer un courant d'ammoniaque gazeuse sur la gomme encore dans l'appareil pour saturer cet acide ; mais en général, l'acidité de la gomme est trop faible pour produire des effets nuisibles dans l'impression des toiles peintes, seulement il est nécessaire de le neutraliser pour l'apprêt des tissus en couleurs fines, et, dans ce cas, je préfère employer les vapeurs ammoniacales. Dans tous les autres cas, on peut se servir du carbonate de soude ou autre alcali ou matière alcaline, qu'on applique à l'état de poudre fine, ainsi qu'on le pratique communément.

Quand la conversion est opérée, on enlève la gomme artificielle du cylindre *a* dont les extrémités sont laissées en dehors de la chemise *d, d*, afin de pouvoir placer plus commodément les récipients dans lesquels on reçoit et enlève ce produit.

A l'aide de ces moyens, on réalise une économie considérable de temps, de main-d'œuvre et de combustible dans la fabrication des gommes artificielles, il y a moins de chances de brûler ou charbonner les produits, et la gomme est de meilleure qualité et d'une couleur plus claire que celle fabriquée par les procédés usuels.

DEXTRINE SUCRÉE OU SIRUPEUSE.

Comme son nom l'indique, cette dextrine diffère de la dextrine pulvérulente en ce qu'elle forme une dissolution aqueuse d'une forte consistance sirupeuse. Voici comment on procède à sa préparation. Dans une chaudière en cuivre à double enveloppe, chauffée par la vapeur ou au bain-marie, on dépose 15 kilogrammes d'orge germée moulue, qu'on délaie avec 300 litres d'eau froide. Quand la température du mélange a atteint + 70 à + 75° centigrades, on y ajoute, par petites portions, 88 kilogrammes de fécule délayée dans un poids d'eau égal au sien. La masse s'épaissit considérablement par la formation de l'empois; mais au bout de quelque temps elle se liquéfie et acquiert une saveur légèrement sucrée. Comme dans cette opération on se propose de transformer la fécule en dextrine et non en sucre de glucose, il est essentiel de ne pas dépasser le but.

Pour cela on essaie de temps à autre une petite quantité du liquide saccharin avec la dissolution d'iode. Lorsque cette dissolution lui communique une coloration d'un rouge vineux très-prononcé, l'opération est arrivée au point convenable. Ordinairement la transformation s'opère en 25 minutes, en admettant toutefois que la température soit maintenue entre + 65 à 70 C. Alors, pour annihiler l'action du malt, on porte rapidement le liquide à l'ébullition; on le filtre ensuite sur du noir neuf en grains, et on le concentre jusqu'à consistance sirupeuse dans une chaudière chauffée par la vapeur.

Le produit ainsi obtenu constitue la dextrine sucrée; on lui donne aussi le nom de *sirop impondérable*.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DE LA DEXTRINE.

Cette substance, qui est le premier produit des transformations de la fécule, présente des caractères physiques qui varient suivant son mode de préparation. Obtenue par la torréfaction ou par le concours des acides, elle est plus ou moins blanche, insipide, inodore, inaltérable à l'air et même à une température de + 100° centigrades. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, mais elle est insoluble dans l'alcool anhydre. Ses dissolutions concentrées sont visqueuses, comme celles de la gomme arabique, mais l'iode ne la colore pas lorsque la transformation de la matière amylacée est complète. Avec la dextrine incomplètement transformée, ce réactif produit une coloration d'un rouge vineux.

La dextrine sucrée, obtenue par la réaction du malt sur la fécule, présente l'apparence d'un fluide sirupeux.

USAGES.

La dextrine pulvérulente, à divers états de blancheur, trouve de nombreuses applications dans les arts : elle est employée dans les fabriques de toiles peintes pour les apprêts des tissus ; pour l'épaississage des couleurs et des mordants d'alumine et de fer où elle remplace souvent la gomme. On s'en sert aussi pour la préparation d'une colle fluide imputrescible, et pour la confection de nouvelles bandes agglutinatives propres à la consolidation des fractures.

La dextrine sirupeuse est employée avec succès pour l'édulcoration des tisanes ; on l'utilise également pour augmenter la spirituosité des vins, de la bière et du cidre.

SECTION DEUXIÈME.

Glucose.

Parmi les produits des transformations des fécules, le sucre de glucose est, sans contredit, le plus remarquable, comme le plus important par ses applications. Ce sucre présente une identité complète avec le sucre de raisin et se trouve dans le commerce sous trois formes différentes : le sirop de fécule, le sucre en masse et le sucre granulé.

Nous donnerons d'abord la description de l'appareil de saccharification de la fécule.

Pl. 13, fig. 230. AA, générateur pour produire de la vapeur.

B, tuyau en plomb qui amène dans la cuve à saccharification la vapeur du générateur.

C, cuve de saccharification. Cette cuve, dont la contenance est ordinairement de 120 hectolitres, est doublée en plomb et munie d'un couvercle également doublé de plomb.

D, large ouverture par laquelle on introduit les liquides et la fécule dans la cuve.

E, tuyau pour le dégagement des vapeurs et de l'acide carbonique.

OPÉRATION. — PRÉPARATION DU SIROP DE FÉCULE.

Pour opérer la saccharification de 2000 kilogrammes de fécule, la cuve doit avoir une contenance de 110 à 120 hec-

tolitres. On charge cette cuve avec 5000 litres d'eau et 45 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé, et on y fait arriver la vapeur. Quand la température de l'eau acidulée est à + 100° centigrades, on y ajoute les 2000 kilogrammes de fécule, par portions de 100 kilogrammes à la fois, que l'on délaie à même dans un cuvier avec 150 à 160 litres d'eau froide. Il est important de maintenir constamment le mélange à l'ébullition; sans cette précaution, la fécule formerait un empois avec le liquide, ce qui rendrait l'opération plus longue. Ordinairement la transformation en sucre est complète 30 à 40 minutes après la dernière addition de fécule; pour s'en assurer, on prend de temps à autre une petite quantité de la liqueur. Après l'avoir laissée refroidir, on la verse dans un verre à pied et l'on y ajoute quelques gouttes de dissolution d'iode. Si toute la fécule a été transformée en glucose, il ne doit se produire aucune coloration; si, au contraire, le liquide se colore en rouge vineux, on continue l'opération jusqu'à ce qu'un nouvel essai par l'iode laisse le liquide saccharin incolore. Quand ce résultat est obtenu, on arrête l'introduction de la vapeur dans la cuve : on laisse refroidir le liquide pendant quelques heures, puis on procède ensuite à la saturation de l'acide.

Les 45 kilogrammes d'acide sulfurique employé exigent, pour leur saturation, de 42 à 45 kilogrammes de craie en poudre. Pour procéder à cette opération, la craie doit être projetée dans la cuve par petites portions: sans cette précaution, l'effervescence produite par le dégagement de l'acide carbonique du carbonate ferait déborder le liquide.

La saturation est complète lorsque le liquide saccharin ne fait plus virer au rouge la teinture de tournesol.

Quand ce résultat est obtenu, on laisse reposer la cuve pendant 12 ou 15 heures, afin que le sulfate de chaux puisse se déposer : on soutire ensuite le liquide saccharin et on le filtre sur du noir d'os en grains. Le noir le décolore et lui enlève en même temps la petite quantité d'acide sulfurique qu'il pouvait retenir; il possède alors une saveur sucrée très-développée; on le concentre jusqu'à 27 degrés bouillant dans une chaudière chauffée par la vapeur. Lorsque le sirop a atteint ce degré, on le laisse reposer pendant 36 heures, et on l'embarille pour le livrer au commerce. Il marque alors 32° à l'aréomètre Baumé.

On trouve depuis quelques années dans le commerce un sirop dit *impondérable*, qui ne diffère du précédent que par une plus grande concentration. On le prépare en évaporant le sirop de glucose jusqu'à ce qu'il marque 40 bouillant;

lorsqu'il est suffisamment refroidi, on l'embarille pour l'expédier.

En procédant comme nous venons de l'indiquer, 2000 kilogrammes de fécule produisent 2,800 kilogrammes de sirop à 33° de l'aréomètre Baumé.

Les sirops de riz, grains et autres substances amylacées se préparent de la même manière. Seulement, d'après M. Dubrunfault, ils exigent un dosage d'acide un peu plus fort, 2 à 3 pour 100 par exemple; on doit aussi prolonger la durée de la réaction pour que la conversion en sucre soit complète. Ces derniers sirops sont spécialement destinés à la fabrication des alcools. Leur coloration, leur saveur amère, ne permettent pas de les faire servir à tous les usages auxquels servent habituellement les sirops de fécule bien épurés.

GLUCOSE EN MASSE.

La fabrication de la glucose en masse est fort simple. Après avoir obtenu le sirop de glucose à 33 degrés (froid), on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours, afin qu'il dépose la petite portion de sulfate de chaux qui s'y trouve mélangée. Au bout de ce temps, on le filtre et on le concentre dans une chaudière chauffée par la vapeur, jusqu'à ce qu'il marque 35 degrés bouillant; on le verse alors dans un rafraîchissoir, et lorsqu'il commence à cristalliser, on lui fait subir un brassage énergique, puis on le transvase dans des tonneaux où il se solidifie par le refroidissement.

GLUCOSE EN GRAINS.

La glucose en grains a beaucoup perdu de son importance industrielle, depuis qu'une pénalité sévère a interdit son mélange dans les cassonades destinées à l'alimentation. Pour obtenir ce sucre, on concentre le sirop de fécule bien neutre et bien décoloré, jusqu'à 30° bouillant de l'aréomètre de Baumé. Amené à ce degré, on le verse dans un rafraîchissoir, où on le laisse déposer 24 heures. Au bout de ce temps, on le décante avec soin et on le verse dans des tonneaux disposés debout sur un chantier qui les maintient à 40 centimètres au-dessus du sol. Ces tonneaux, dont l'un des fonds a été enlevé, sont percés à l'autre fond d'un certain nombre de trous fermés avec des chevilles en bois.

Comme ce sirop fermente facilement, on doit éviter de le verser trop chaud dans les tonneaux, car la chaleur facilite singulièrement sa décomposition. Mais il arrive souvent, surtout en été, qu'au bout de quelques jours la fermentation se

manifeste; comme cette fermentation empêche la cristallisation du sucre, on la prévient en versant dans chaque tonneau quelques décilitres d'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. Si la température n'est pas trop élevée, la cristallisation commence au bout de 8 ou 10 jours. Lorsque les cristaux formés occupent les deux tiers du liquide, on enlève les chevilles placées à la partie inférieure des tonneaux, afin de laisser écouler le sirop non cristallisé. Après l'égouttage, on place les cristaux dans des sacs de toile serrée et on les soumet à l'action d'une presse hydraulique.

Par cette pression, le sirop se sépare des cristaux, et il reste dans les sacs des tourteaux de sucre blanc, d'une saveur sensiblement pure.

Les sirops d'égouttage et ceux qui proviennent de la pression des cristaux de glucose, contiennent toujours une certaine quantité de dextrine. Pour transformer cette dextrine en glucose, ces sirops, dans un travail continu, sont remis dans la cuve à saccharification quelque temps avant la saturation.

Lorsqu'on opère dans de bonnes conditions, 2,000 kilog. de fécule donnent, en moyenne, de 1,800 à 1,850 de sucre de glucose. En France, on fabrique annuellement 5 millions de kilogrammes de glucose, soit à l'état de sirop, soit à l'état solide.

USAGES.

La glucose est employée : 1° à l'état de sirop, dans la fabrication des bières et de l'alcool; 2° à l'état solide, elle est employée avec avantage pour l'amélioration des vins de qualité inférieure, dont elle augmente la spirituosité : mais elle ne pourrait servir utilement pour enrichir les grands vins, car elle en altérerait la qualité et le bouquet. Avant l'établissement des droits de régie, la glucose en grains était souvent mélangée, dans des proportions souvent considérables, dans les cassonades de betterave et de canne. Cette fraude, longtemps pratiquée sur une grande échelle, est aujourd'hui très-rare, et d'ailleurs facile à reconnaître. A cet effet, on dissout quelques grammes du sucre à essayer dans un petit matras en verre blanc, contenant une dissolution de potasse caustique de 12 à 15° Baumé. On fait bouillir quelques minutes. Si le sucre est exempt de glucose, la solution reste sensiblement incolore, dans le cas contraire, elle se colore fortement en brun.

SECTION TROISIÈME.

Diastase.

Cette matière existe dans l'orge, l'avoine, le blé et la pomme de terre, mais seulement après la germination : elle se forme aux dépens des matières albumineuses contenues dans les grains ou les tubercules.

La diastase s'extrait ordinairement de l'orge germée par le procédé suivant : on réduit le grain en poudre fine, puis on le fait digérer dans deux fois et demie son poids d'eau distillée à + 25 ou + 30° : après quelques heures de macération, on exprime le tout à la presse. On en retire un liquide visqueux que l'on filtre. Ce liquide renferme la diastase en dissolution. Pour l'isoler, on chauffe à + 75°. A cette température, une matière albumineuse se coagule; on la sépare par filtration. On ajoute alors de l'alcool anhydre dans la liqueur filtrée; par cette addition, la diastase cesse d'y être soluble; elle se dépose sous forme de flocons que l'on sépare sur un filtre. Pour la purifier, on la redissout dans l'eau distillée et on l'en précipite par de l'alcool en excès. Enfin, après l'avoir recueillie sur un filtre, on l'enlève pour la dessécher dans le vide.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La diastase est amorphe, blanche, solide et entre pour 1/500 dans l'orge germée : elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, mais insoluble dans l'alcool anhydre. Cette substance est sans action sur la gomme arabique, le sucre, le ligneux, les téguments de la fécule, la levure de bière, l'albumine et le gluten. Elle exerce, au contraire, une action très-énergique sur la fécule. Les savantes recherches de M. Payen ont démontré que 1 partie de diastase peut transformer d'abord en dextrine, puis en sucre, 2000 parties de fécule. Cette transformation ne peut s'opérer que par l'intermédiaire de l'eau et le concours d'une température de + 70 à 75° C. Au-dessus de + 80° C., la diastase s'altère et perd la faculté de convertir la fécule en sucre.

Dans les arts, la diastase est employée pour la saccharification des fécules. Pour cet emploi, on remplace la diastase pure par l'orge germée.

SECTION QUATRIÈME.

Fermentation alcoolique.

La fermentation alcoolique exige pour se produire :

1° Du sucre ou matière saccharine;
2° Une quantité d'eau 8 ou 10 fois plus considérable que celle du sucre;
3° Le contact de l'air ou de l'oxygène;
4° De la levure de bière ou un ferment;
5° Une température de + 20 à + 25° C.

Ces conditions réunies, la fermentation alcoolique a toujours lieu : il y a décomposition du sucre, production relative d'alcool, dégagement d'acide carbonique et développement de chaleur. Une addition de 2 pour 100 d'acide sulfurique, calculée sur le poids du sucre, active la fermentation et la rend plus complète (1).

La transformation du sucre en alcool et en acide carbonique a été démontrée par divers chimistes, et notamment par Lavoisier, Gay-Lussac et Liebig. Nous nous bornerons à indiquer l'expérience de Liebig.

On introduit dans une éprouvette graduée et remplie de mercure, 1 centimètre cube de levure de bière sous forme de bouillie liquide, et 10 grammes d'eau sucrée contenant 1 gramme de sucre pur. Le tout étant exposé à une température de + 20 à + 25°, on trouve, au bout de 24 heures, un volume d'acide carbonique qui, à 0,76 de pression et à 0, représente 259 centimètres cubes ou 51,27 pour 100 de sucre.

M. Thenard a obtenu de 100 parties de sucre pur, 52,62 d'alcool absolu.

La composition du sucre est représentée par

Carbone.	42.11
Hydrogène.	6.37
Oxygène.	51.52
	100.00

En réunissant les éléments de l'alcool 52,62, et ceux de

(1) L'emploi de l'acide sulfurique a pour objet de transformer le sucre ordinaire en sucre de glucose, le seul qui soit susceptible de subir la fermentation alcoolique.

l'acide carbonique 51,27, leur somme représente à peu près le poids du sucre mis en fermentation : mais il y a de plus fixation des éléments d'un équivalent d'eau.

51,27 d'acide carbonique renferment :

Oxygène..	37.29
Carbone..	13.98

52,62 d'alcool renferment :

Oxygène..	18.30
Carbone..	27.45
Hydrogène.	6.86

Ces chiffres montrent que la somme des poids du carbone, de l'alcool et de l'acide carbonique est à peu près égale au poids du carbone du sucre (1).

(1) M. Pasteur a récemment adressé à l'Académie impériale des Sciences un Mémoire important sur la fermentation alcoolique. Ce savant est arrivé à des résultats qui infirment les opinions généralement admises sur les produits de la fermentation ; c'est à ce titre que nous reproduisons les conclusions de son Mémoire, dont nous empruntons le résumé à M. Léopold Giraud, l'habile rédacteur de la *Science pour tous* :

1° L'acide de la fermentation alcoolique n'est, dans aucun cas, de l'acide acétique ou de l'acide lactique.

2° L'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits du dédoublement du sucre. Il s'y joint constamment de l'acide succinique et de la glycérine.

3° L'alcool et l'acide carbonique ne forment pas équation avec un poids déterminé de sucre; c'est-à-dire que l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas dans les rapports indiqués par l'équation théorique ; il se dégage plus d'acide carbonique que n'en exige le poids d'alcool produit.

4° Plus de 1 pour 100 du poids du sucre se fixe sur la levure à l'état de matières diverses, parmi lesquelles on a reconnu la cellulose et les substances grasses.

M. Pasteur est donc très-porté à voir dans l'acte de fermentation alcoolique un phénomène simple, unique, mais très-complexe, comme peut l'être un phénomène corrélatif de la vie, donnant lieu à des produits multiples tous nécessaires.

Appliquant ces résultats à l'analyse des vins, l'auteur a constaté dans ces liquides une proportion notable d'acide succinique et de glycérine. 1 gramme à 1 gr.5 de celle-ci, et 6 à 8 grammes de l'autre pour un litre de vin, c'est-à-dire que la moitié ou environ des matériaux solides du vin était restée inconnue jusqu'à ce jour.

Depuis, M. Pasteur a fait connaître quelques observations nouvelles, qui viennent à l'appui de sa théorie, d'un développement d'organisation végétale dans cette fermentation. Voici les principales :

Le poids total de cellulose se trouve plus considérable après qu'avant la fermentation; d'où il faut conclure qu'une partie du sucre se fixe sur la levure, où elle paraît s'organiser comme la sève des plantes va s'organiser dans les tissus.

Il paraît résulter d'autres expériences comparées que toute la cellulose de la levure a

SECTION CINQUIÈME.

Alcool.

L'alcool constitue la partie essentielle de toutes les liqueurs fermentées, et c'est à ce principe qu'elles doivent leur vinosité et leur action stimulante sur l'économie animale. En énonçant les conditions théoriques de la fermentation vineuse, nous avons vu que le sucre est le seul agent nécessaire à la formation de l'alcool, les autres, quoique indispensables, ne sont que les auxiliaires de sa décomposition.

Tous les fruits qui contiennent du sucre au nombre de leurs éléments, peuvent produire de l'alcool. Les seules conditions à observer, c'est de mettre le principe sucré en liberté, de l'étendre, s'il y a lieu, dans une quantité d'eau suffisante pour amener le liquide à une densité de 5 à 6° Baumé, et d'abandonner le tout à la fermentation à une température de 20 à 25 C. Parmi tous les fruits sucrés, le raisin est, sans contredit, le plus favorisé pour la production de l'alcool.

Quoique d'un arôme supérieur à celui de toutes les autres liqueurs fermentées, l'alcool de vin n'est plus aujourd'hui le seul qu'on trouve dans le commerce. Depuis que ce produit a trouvé de nouvelles et importantes applications dans les arts industriels et chimiques, on l'extrait manufacturièrement de différentes substances saccharines autrefois peu connues ou négligées. Celles les plus avantageusement employées sont les betteraves, les topinambours, les grains, le riz, les sirops de fécule ou glucose, et enfin, les mélasses de betteraves.

pour origine le sucre; conséquence curieuse, puisqu'il est prouvé d'ailleurs que, dans la germination des plantes, c'est aussi le sucre qui fournit la cellulose et la partie ligneuse. Quoi de plus intéressant que de retrouver dans les cellules de levure exactement les mêmes matériaux que dans les cellules des jeunes organes des plantes, à savoir : du sucre, de l'ammoniaque et des phosphates!

Enfin, on a constaté depuis longtemps l'existence de matières grasses dans la levure; on croit qu'elles viennent de l'orge; or M. Pasteur a découvert, par des expériences faciles à répéter, que c'est la levure qui forme elle-même ces matières à l'aide du sucre. Les végétaux en forment de même et avec les mêmes éléments dans leur organisme.

M. Pasteur répond aussi à M. Berthelot, qui l'avait accusé d'avoir donné comme découverte nouvelle ce qu'il avait trouvé depuis longtemps; il prouve que ce qu'il a donné comme neuf diffère réellement de ce qui était connu et de ce qu'avait trouvé M. Berthelot.

Il nous est impossible de parler ici d'une manière complète de la fabrication manufacturière des alcools de différentes provenances. Ce travail exigerait des développements dans lesquels nous ne pouvons entrer : aussi n'examinerons-nous que l'alcool de betterave et de mélasse de betteraves : ce que nous en dirons suffira pour donner une idée générale du mode de fabrication de l'alcool de diverses origines.

SECTION SIXIÈME.

Alcool de betterave.

Les betteraves les plus productives à la distillation, sont naturellement les plus riches en sucre; parmi les nombreuses variétés de cette plante, on donne la préférence à la betterave de *Silésie*. Des expériences comparatives les plus multipliées et les plus précises, ont évidemment démontré que la matière sucrée ou saccharine est beaucoup plus abondante dans cette variété que dans les autres ; et comme c'est le sucre seul qui concourt à la formation de l'alcool, il est important de s'attacher exclusivement à la culture ou à l'emploi des variétés les plus riches en sucre.

EXTRACTION DU JUS.

Cette extraction exige quatre opérations distinctes, qui sont :

1° La suppression du collet;
2° Le lavage;
3° Le râpage;
4° L'extraction du jus de la pulpe.

La première opération consiste à retrancher le collet des betteraves. L'analyse chimique a démontré que cette partie de la plante est presque entièrement privée de sucre : elle ne renferme guère que des sels neutres et un principe amer encore imparfaitement connu, qui donne à l'alcool un goût très-désagréable.

DU LAVAGE.

Cette opération a pour but de débarrasser les betteraves du sable et des matières terreuses qui y adhèrent. Dans les grands établissements de sucre indigène, on emploie pour ce travail des appareils aussi ingénieux que rapides; mais comme ces appareils sont d'une installation très-coûteuse, nous n'en parlerons pas ici : nous dirons seulement qu'on

peut employer pour cette opération un cylindre à claire-voie, traversé dans toute sa longueur par un axe qui se termine par une manivelle. Ce cylindre est à moitié immergé dans une caisse remplie d'eau froide. A l'extrémité opposée à la manivelle, existe une trémie pour introduire les betteraves dans le cylindre.

Tout étant convenablement disposé, on charge la trémie de betteraves et on imprime un mouvement de rotation au cylindre. Pendant tout le temps que dure la rotation, les betteraves, vivement frottées les unes contre les autres, au contact de l'eau, se débarrassent en peu de temps de la terre qui adhère à leur surface. Avec un cylindre d'un demi-mètre cube de capacité, on peut laver de 800 à 1000 kilogrammes de racines par heure. Pour que le lavage soit plus complet et plus rapide, il est essentiel de renouveler de temps à autre l'eau de la caisse qui, sans cette précaution, deviendrait sale et bourbeuse.

Nous avons employé quelquefois un mode de lavage qui se recommande par sa simplicité. Il consiste à faire tremper les betteraves pendant un quart-d'heure environ, dans une suffisante quantité d'eau froide. Au bout de ce temps, on les frotte vivement avec une forte brosse de chiendent pour en détacher la terre détrempée : on termine ensuite par un simple lavage à l'eau pure.

Par ce moyen, parfaitement adapté aux plus petites distilleries agricoles, un manœuvre aidé d'un enfant, peut laver de 4 à 5000 kilogrammes de betteraves par jour.

Mais, quel que soit le moyen que l'on emploie, il est toujours très-important que les betteraves soient bien nettoyées et lavées avant l'opération du râpage; s'il en était autrement, la terre et le sable qui resteraient encore à la surface des racines émousseraient promptement les dents des scies de la râpe, ce qui rendrait l'opération plus longue, plus coûteuse et surtout beaucoup moins parfaite.

DU RAPAGE.

C'est ainsi qu'on désigne l'opération par laquelle on réduit les betteraves en pulpe. L'extraction du jus est d'autant plus facile, que la pulpe se trouve dans un plus grand état de division et de finesse. Dans les fabriques de sucre indigène, on emploie pour cet objet des râpes mécaniques perfectionnées, qui joignent à une grande simplicité de construction, l'avantage d'une grande célérité. Une bonne râpe bien servie peut réduire en pulpe de 10 à 12,000 kilogrammes de betteraves par 12 heures de travail.

PRESSURAGE DE LA PULPE.

Cette opération a pour but d'enlever à la pulpe la plus grande partie du jus sucré qu'elle contient. C'est à l'aide de la pression que l'on obtient ce résultat. On emploie à cet effet, une presse hydraulique, et à défaut de presse hydraulique, une bonne presse à vis. On procède de la manière suivante : on met d'abord une claie métallique en tôle de fer sur le plateau de la presse, puis on pose dessus deux sacs de tissus de laine remplis de pulpe, et on continue à placer ainsi alternativement deux sacs de pulpe et une claie, et cela jusqu'à ce que le chargement de la presse soit complet.

On commence alors à donner la pression qui doit être d'abord lente et graduée pour ne pas crever les sacs; le jus coule abondamment et d'une manière continue aux premiers instants de la pression; après un temps d'arrêt de 15 à 20 minutes, on exerce une pression plus considérable que l'on continue jusqu'à ce que tout écoulement de jus ait cessé. Alors on desserre la presse et on retire la pulpe des sacs. Avec une bonne presse hydraulique, on peut presser 500 kilogrammes de pulpe par heure, dont on retire ordinairement de 380 à 400 kilogrammes de jus, d'une densité qui peut varier de 5 à 7° à l'aréomètre Baumé.

La pulpe est soumise à une nouvelle pression beaucoup plus énergique que la première; cette deuxième pression a pour objet d'extraire la plus grande partie possible du jus qui reste encore dans la pulpe : mais comme ce résultat serait difficilement obtenu par une pression directe, on opère de la manière suivante :

Nous supposerons qu'on ait à traiter 1000 kilogrammes de pulpe ayant subi une première pression. On émiette cette pulpe dans un grand cuvier en bois blanc et on verse dessus 300 litres d'eau froide : on foule vivement la pulpe, et après trois quarts-d'heure ou 1 heure de contact avec l'eau, on la retire du cuvier et on la met dans des sacs de laine, que l'on dispose sur la presse, comme nous l'avons déjà indiqué, et on soumet le tout à une pression très-énergique. On obtient par ce traitement 300 litres environ de jus, dont la densité varie entre 3 et 4° Baumé.

Comme ce jus est trop faible pour être soumis directement à la fermentation, on le réunit au jus de la première pression.

En procédant ainsi, on retire ordinairement 800 kilog. de jus par 1000 kilog. de betteraves, et environ 200 kilog. de pulpe. En soumettant cette pulpe au traitement indiqué

ci-dessus, elle fournit 300 litres de jus. Soit, en moyenne, 1100 litres de jus de 5 à 6 degrés pour 1000 kilogrammes de bonnes betteraves.

ACIDULATION DES JUS.

Cette opération a pour objet de transformer le sucre cristallisable en sucre de glucose qui, seul, peut se convertir en alcool et en acide carbonique sous l'influence d'un ferment.

L'emploi de l'acide sulfurique réalise encore plusieurs avantages importants : il décompose ou sature les sels alcalins ; de plus, il opère la mise en liberté du ferment naturel de la betterave, condition essentielle pour déterminer la fermentation alcoolique dans les jus, sans addition de levure. Néanmoins, nous avons pu nous convaincre que l'addition d'une certaine quantité de levure fraîche permet d'obtenir des fermentations plus belles, plus régulières et plus productives, par suite de la décomposition plus complète du sucre.

La dose d'acide sulfurique à ajouter dans les jus n'est pas constante, et ce n'est que par un essai préalable qu'on parvient à la déterminer d'une manière exacte. Néanmoins, il est toujours utile que les jus présentent, après leur saturation, une réaction légèrement acide, ce dont on peut s'assurer par le papier bleu de tournesol qui, au contact des acides, passe immédiatement au rouge.

Voici comment on procède à cette opération. Nous supposerons qu'on veuille opérer sur 50 hectolitres de jus à 6° de densité à l'aréomètre Baumé. On verse dans un petit cuvier en bois blanc, une cinquantaine de litres d'eau froide, à laquelle on ajoute 1 kilog. 1/2 d'acide sulfurique pour 100 kilogrammes de sucre pur; cette quantité de sucre représente à peu près 1000 litres de jus à 6° Baumé; on doit, par conséquent, employer 4 kil.500 d'acide sulfurique à 66 degrés pour les 50 hectolitres de jus que nous avons pris pour base de notre opération.

La liqueur acide étant ainsi préparée, on la verse peu à peu dans les 50 hectolitres de jus. Pour rendre la réaction plus prompte, on agite le mélange avec un râble l'espace d'un quart-d'heure environ. Si la proportion d'acide employé est suffisante, le liquide saccharin a acquis une réaction légèrement acide, indice qu'on peut reconnaître, comme nous l'avons dit plus haut, en immergeant dans le liquide une bande de papier bleu de tournesol. Si le liquide con-

tient un léger excès d'acide libre, ce papier se colore faiblement en rouge vineux. Si, au contraire, le papier restait bleu, on ajouterait une nouvelle quantité d'acide sulfurique pour communiquer au liquide une réaction acidule.

Le jus ainsi préparé est abandonné au repos pendant quelques heures pour que les détritus végétaux et le sulfate de chaux puissent se précipiter. Ce repos est, en outre, nécessaire pour déterminer la transformation du sucre en glucose ou sucre de raisin, qui est seul susceptible de se transformer en alcool et en acide carbonique. On soutire le liquide éclairci qui surnage le dépôt, et on le soumet immédiatement à la fermentation.

FERMENTATION.

La meilleure manière de procéder à la mise en fermentation des jus de betterave est la suivante : dans une cuve de 28 à 30 hectolitres, on verse d'abord 800 litres de jus acidulé, chauffé à + 30° : d'autre part, on délaie dans un peu d'eau tiède, à raison de 100 grammes, de bonne levure de bière pressée par 100 litres de jus à 6° Baumé, soit 2 kilogrammes pour une cuve de la contenance précédemment indiquée, mais seulement chargée à 20 hectolitres, à raison du vide qu'on doit laisser pour la fermentation.

Après avoir versé la totalité de la levure dans la cuve, on agite le mélange et on l'abandonne à la fermentation.

Bientôt celle-ci commence à se manifester : on procède alors au chargement complet de la cuve avec du jus acidulé à 5 ou 6° Baumé, et 20 à 25° de température au thermomètre centigrade. Quelques heures après le chargement, la fermentation s'établit dans toute la masse; cette opération, dont la durée totale est de 15 à 18 heures, est terminée lorsque le mouvement tumultueux du liquide a presque cessé.

Si à ce moment, on vide entièrement la cuve, de manière à ne laisser que 8 à 10 centimètres de liquide vineux sur le ferment, et qu'on recharge immédiatement cette cuve avec des jus de betteraves neufs, légèrement acidulés et chauffés à 20 ou 25° C., on obtient une fermentation aussi vive, aussi rapide et aussi complète que la première, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de levure (1).

(1) Les personnes qui désireraient des détails plus étendus sur les divers modes de fabrication de l'alcool de betteraves, pourront consulter avec fruit ma brochure intitulée : *Traité analytique de la fabrication de l'alcool de betteraves.* Cette brochure que j'ai publiée sous le pseudonyme de Gaspard, a été éditée, en 1855, par Mme Ve Bouchard-Huzard.

Lorsqu'on procède à la fermentation des jus de betteraves d'après les procédés que nous venons de décrire, l'alcoolisation de ces jus est, comme nous l'avons dit, terminée dans l'espace de 15 à 18 heures, et quelquefois avant. Comme, après la fermentation alcoolique ou vineuse, la fermentation acétique se développe très-rapidement aux dépens de l'alcool formé, il est important de distiller le vin peu de temps après la terminaison de la fermentation.

La production en alcool varie suivant la nature des betteraves et leur richesse en sucre. Cependant, de nombreuses expériences nous ont démontré qu'en opérant dans de bonnes conditions, on peut obtenir l'équivalent de 45 à 50 litres d'alcool absolu par 1000 kilogrammes de betteraves blanches de *Silésie.*

On peut également obtenir l'alcool de betteraves par la macération. Ce procédé, dont l'industrie doit la première application à Mathieu de Dombasle, consiste à opérer par voie de substitution ou d'endosmose, l'extraction du principe sucré et fermentescible de la betterave, en en soumettant la pulpe fraîche à des traitements successifs à l'eau ou à la vinasse bouillante. Les liquides ainsi obtenus, refroidis et mis en fermentation à la température de + 25° C., sont ensuite distillés pour en retirer l'alcool.

SECTION SEPTIÈME.

Alcool de mélasse de betteraves.

La fabrication manufacturière de l'alcool de mélasse de betterave, constitue aujourd'hui une industrie des plus importantes. Cette matière saccharine, autrefois sans valeur et sans emploi, a trouvé de fructueuses applications, d'abord dans la fabrication de l'alcool, ensuite dans l'extraction de la potasse et des sels alcalins contenus dans les vinasses ou résidus liquides de la distillation. Nous avons indiqué dans le 3e vol., page 328 et suivantes, la manière la plus économique d'extraire la potasse et les sels alcalins contenus dans ces résidus; nous allons maintenant parler de l'extraction de l'alcool.

Cette mélasse, ainsi que son nom l'indique, constitue le résidu incristallisable de l'épuration du sucre de betterave. Sa transformation en alcool peut s'opérer par le procédé suivant :

Nous supposerons que la cuve dans laquelle doit s'effectuer la fermentation ait une capacité de 70 à 80 hectolitres.

Pour une cuve de cette contenance, on doit employer 1000 kilogrammes de mélasse; comme cette matière est très-dense, on doit préalablement la délayer. A cet effet, on la verse dans une cuve enfouie jusqu'aux bords dans le sol, et on y ajoute peu à peu, en remuant continuellement avec un râble, 1500 ou 2000 litres d'eau chaude (ou de vinasse bouillante d'une opération précédente). Quand la mélasse est entièrement liquéfiée et fondue, on y ajoute une quantité d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser les sels alcalins et la chaux. Comme cet acide, à l'état de concentration dans lequel on le trouve dans le commerce, pourrait altérer le principe sucré de la mélasse et nuire, par conséquent, à la production de l'alcool, on doit, avant de l'employer, l'étendre dans 8 à 10 fois son volume d'eau. Ainsi dilué, on le projette peu à peu dans la cuve en ayant soin de remuer le mélange, afin de rendre la réaction plus prompte.

La quantité d'acide à employer est toujours dans le rapport de l'alcalinité de la mélasse, et la dose varie de 1 à 2 pour 100 de mélasse. Seulement, pour que la fermentation s'opère dans les conditions les plus favorables à la production de l'alcool, il faut que le liquide saccharin possède une légère réaction acide, ce qu'on reconnaît quand il vire au rouge le papier bleu de tournesol.

Quand ce résultat est obtenu, on fait arriver, à l'aide d'une pompe, le quart de cette mélasse dans la cuve à fermentation; on y ajoute ensuite de l'eau chaude et froide en quantité suffisante pour avoir 7 à 8° Baumé, et 25° de température.

Le pied de la cuve étant formé, on y établit la fermentation en y ajoutant 250 grammes de levure de bière bien fraîche par hectolitre de jus, soit 18 kilogrammes pour les 1000 kilogrammes de mélasse, qui représentent le chargement complet de la cuve. Avant d'introduire cette levure dans la cuve, on la délaie dans un peu d'eau tiède, et on brasse le mélange l'espace de 8 à 10 minutes.

Le brassage terminé, on couvre la cuve.

Après un temps suffisant (ordinairement 7 à 8 heures), la fermentation est parfaitement établie et l'acide carbonique s'en dégage en abondance : ce qui est un indice certain de la décomposition du sucre. A ce moment, la levure couvre entièrement la surface du liquide; une bougie allumée plongée dans la partie vide de la cuve s'y éteint immédiatement.

On achève alors de remplir la cuve avec le restant des 1000 kilogrammes de mélasse gardés en réserve et délayés, comme nous l'avons dit, avec de l'eau ou de la vinasse bouillante. L'addition d'une certaine quantité d'eau est nécessaire pour amener le liquide sucré à 7 ou 8 degrés de densité.

Quelques heures après le chargement complet, la fermentation s'établit dans toute la masse ; des ondulations vives, continues, sillonnent la surface du liquide et y amènent une écume blanche, presque entièrement formée de levure. Lorsque cette écume devient trop abondante et menace de passer par dessus les bords, on la fait aisément disparaître en jetant sur la superficie du liquide, 1 litre de dissolution de savon vert. L'emploi des huiles de dégras produit le même effet et plus économiquement. 50 grammes de ces huiles délayés dans un litre d'eau bouillante peuvent remplacer 2 litres de dissolution de savon.

La fermentation continue et parcourt progressivement toutes ses périodes jusqu'à la transformation complète ou à peu près, de la matière saccharine en alcool. Vers la fin, on remarque que la saveur sucrée du liquide diminue et disparaît peu à peu ; il s'exhale alors de la cuve des émanations alcooliques aussi pénétrantes qu'agréables. Enfin, comme signe caractéristique de la fin de la fermentation, le dégagement d'acide carbonique cesse presque complètement ; ce gaz ne produit plus que quelques bulles qui viennent éclater à la surface du liquide.

Si à ce moment, on soutire le liquide fermenté, et qu'on recharge immédiatement la cuve avec un moût de mélasse à 7° avec addition de 100 grammes de levure fraîche pressée, par 100 litres, on obtient une fermentation magnifique qui s'accomplit dans l'espace de 15 à 18 heures. Il est bien entendu que, dans ce cas, le chargement doit avoir lieu sur le dépôt de levure que la première fermentation a laissé au fond de la cuve.

Si, au contraire, on ne veut pas utiliser le dépôt de levure, on doit, aussitôt que la fermentation est terminée, verser un léger excès de chaux dans le liquide fermenté : cette chaux doit être préalablement délayée dans une suffisante quantité d'eau. Son emploi produit plusieurs effets utiles : 1° elle sature les acides libres qui existent dans le vin ; 2° elle arrête la fermentation acétique, et s'oppose, par conséquent, à la transformation de l'alcool en vinaigre ; 3° en troisième lieu, elle saponifie, du moins en partie, les huiles essentielles de la betterave qui sont, on le sait, une des principales

causes du mauvais goût des alcools non épurés de cette provenance.

Après l'introduction de la chaux, on doit soustraire le liquide vineux à l'action acidifiante de l'air : il suffit pour cela de couvrir très-exactement la cuve.

Après un repos de 12 à 15 heures, la chaux est complètement déposée au fond de la cuve et le liquide vineux est devenu clair et limpide : on doit alors le distiller sans retard, car, par un séjour prolongé dans la cuve, il y a toujours une certaine quantité de l'alcool qui se transforme en acide acétique.

La densité de 7 à 8° Baumé est celle qui convient le mieux pour avoir une fermentation rapide et complète. Au-dessous de 7 degrés, une partie de l'alcool formé se transforme en acide acétique; au-dessus, la fermentation est beaucoup plus lente, et souvent elle s'arrête avant que tout le sucre soit décomposé.

En opérant dans les conditions que nous venons d'indiquer, 1000 kilogrammes de bonnes mélasses produisent 280 à 300 litres d'alcool absolu : mais si dans un travail continu, on ramenait les vinasses dans les fermentations ultérieures, en les employant au lieu d'eau pour délayer la mélasse, le rendement en alcool serait sensiblement augmenté. Cette augmentation s'explique par la présence d'une certaine quantité de matière saccharine dans les vinasses, laquelle matière fournit de nouveaux éléments à la fermentation.

Le même procédé de fermentation peut être employé pour les mélasses de cannes.

SECTION HUITIÈME.

Distillation.

Considérée d'une manière générale, la distillation est une opération par laquelle on sépare, à l'aide de la chaleur, une substance volatile d'une ou de plusieurs autres qui sont fixes ou volatiles à des températures différentes. C'est sur ce principe que repose la séparation de l'alcool contenu dans les divers liquides fermentés; on utilise, pour cette opération, des appareils très-variés, dont les plus connus et les plus importants se trouvent décrits dans la dernière édition du *Manuel du Distillateur*, de M. F. Malepeyre.

Nous avons fait connaître, en 1852, un nouvel appareil de distillation continue à la vapeur surchauffée, propre à la distillation de tous les liquides alcooliques. Cet appareil,



dont les organes les plus distingués de la presse scientifique française ont parlé avec une extrême bienveillance, a été successivement appliqué en Prusse, en Belgique et dans les colonies. Dans ces derniers temps, nous lui avons fait subir plusieurs améliorations dont l'expérience nous avait démontré l'utilité; ces améliorations permettent d'obtenir en une seule opération, et à volonté, de l'eau-de-vie ou de l'alcool à tous les titres, même à 92 degrés.

M. Duplais aîné en ayant donné une description complète dans son excellent traité de la *Distillation des Alcools*, je me bornerai à reproduire son texte.

NOUVEAU SYSTÈME DE DISTILLATION CONTINUE A L'AIDE DE LA VAPEUR SURCHAUFFÉE, PAR M. E. LORMÉ.

La planche 16 représente une coupe verticale de cet appareil.

A, foyer.

BB, générateur en fer battu pour produire la vapeur employée comme moyen ou agent de la distillation. Ce générateur est traversé longitudinalement par 18 ou 20 tubes de 5 à 6 centimètres de diamètre; ces tubes sont ouverts et solidement rivés par leurs extrémités sur les bouts du générateur. La flamme qui se dégage du foyer, après avoir chauffé le dessous du générateur et une partie de ses parois latérales, circule autour de l'appareil de surchauffage P, passe ensuite dans les tubes générateurs *cccc* qu'elle parcourt dans toute leur longueur, puis s'échappe dans la cheminée FF par le carneau D, en traversant les tubes EE du réservoir alimentaire, par l'intermédiaire desquels elle communique presque tout son calorique à l'eau qui les entoure.

Cette disposition des tubes générateurs *cccc*, en développant considérablement les surfaces de chauffes parcourues par le calorique, procure non-seulement une économie notable dans l'emploi du combustible, mais encore elle augmente dans une progression importante, la quantité de vapeur que la chaudière peut produire dans un temps déterminé.

EE, réservoir alimentaire. Il consiste en un cylindre en fer battu, traversé dans sa longueur par trois tubes de même métal qui font l'office de cheminée. La fumée et l'air chaud qui les parcourent continuellement dans la direction indiquée par les flèches, suffisent pour porter à une température voisine de l'ébullition, l'eau contenue dans le réservoir. On peut ainsi alimenter le générateur avec de l'eau bouillante, ce qui procure un double avantage de temps et de combustible.

G, réservoir d'eau froide communiquant, par le tuyau H, avec la partie inférieure du réservoir E E; le tuyau H est muni d'un robinet pour régler l'écoulement de l'eau. Une pompe aspirante et foulante prend l'eau chaude dans le réservoir E E et la refoule dans le générateur B B, pour remplacer celle qui a été transformée en vapeur.

I, manomètre Bourdon pour déterminer la tension de la vapeur.

J, flotteur servant à indiquer le niveau de l'eau dans le générateur.

K, trou d'homme par lequel un ouvrier peut s'introduire dans le générateur pour le nettoyer; il est fermé, pendant le travail, par un obturateur sur lequel est adaptée une soupape de sûreté.

L, sifflet d'alarme par lequel la vapeur s'échappe avec violence lorsque l'eau du générateur est descendue au-dessous de son niveau normal.

M, dôme surmontant le générateur servant de réservoir à la vapeur. A la partie supérieure de ce dôme, se trouve adapté un tuyau de vapeur N N N, muni d'un robinet O; ce tuyau traverse l'appareil de surchauffage P, puis se contourne et vient plonger dans la partie inférieure de la colonne distillatoire, où il se termine en une sphère perforée d'une infinité de trous, au moyen desquels la vapeur surchauffée est distribuée dans le liquide en distillation.

P, appareil de surchauffage. Cet appareil, ainsi que le dessin l'indique, est immédiatement placé à la suite du générateur. Il consiste en une chaudière semi-sphérique en fonte établie sur un petit foyer Q, dans laquelle on maintient des métaux en fusion. C'est en traversant ces métaux, toujours en fusion, que la vapeur se surchauffe par l'intermdiaire du tuyau N N N. Indépendamment du petit foyer Q, l'appareil de surchauffage est, ainsi que nous l'avons déjà dit, chauffé par la flamme traînante qui se dégage du foyer du générateur, et qui, avant de passer dans les tubes *cc cc*, circule sous son fond et autour de ses parois latérales. Il est bien évident que cet appareil pourrait avoir toute autre forme que celle indiquée; mais il a été reconnu que, pour les distillations alcooliques et même pour plusieurs opérations industrielles, la disposition adoptée par M. Lormé est la plus simple, la plus facile et surtout la plus économique dans son application.

R R R R, colonne en cuivre dans laquelle la distillation s'opère. Le mécanisme intérieur de cette colonne, simple et compliqué, diffère essentiellement de ceux que divers inventeurs ont appliqués jusqu'à ce jour. Une multitude de petits

cônes U U, en cuivre, divisés par séries ou compartiments et perforés de trous dans tous les sens, divisent le vin à l'infini et le disposent, sous l'influence de la vapeur surchauffée avec laquelle il se trouve en contact immédiat, à subir l'analyse, c'est-à-dire à se dépouiller de l'alcool qu'il contient.

Pour multiplier davantage les points de contact du vin avec la vapeur surchauffée et rendre ainsi plus facile la volatilisation de ses parties alcooliques, il existe au-dessus de chaque série de cônes des diaphragmes également percés de trous sur lesquels le vin bouillant se répand uniformément, s'y divise, et ainsi divisé, tombe en pluie sur les cônes de la première série; il passe ensuite à travers le deuxième diaphragme, puis sur la deuxième série de cônes, et ainsi de suite, il arrive, dans sa marche descendante à travers les diaphragmes et les cônes à la partie inférieure de la colonne.

Cependant, pour plus de certitude du dépouillement complet des parties alcooliques du vin soumis à la distillation, il existe au bas de la colonne, au-dessous des diaphragmes et des cônes, une série de tubes évaporateurs S S, par l'intermède desquels le vin distillé et la vapeur surchauffée sont dans un contact tellement intime et parfait, que les plus minimes portions d'alcool que la vinasse pourrait encore retenir seraient immédiatement vaporisées.

Les autres pièces afférentes à la colonne sont : 1° un tube de verre T indiquant le niveau du liquide dans le bas de cette colonne ; 2° un tube à robinet U pour prise de vapeur communiquant avec le serpentin d'essai V; 3° un siphon écoulant continuellement au-dehors de l'appareil la vinasse bouillante.

De plus, pour conserver autant que possible la chaleur nécessaire à une bonne distillation, et diminuer la perte de calorique résultant du rayonnement de l'appareil, M. Lormé entoure la colonne distillatoire d'une double colonne en cuivre ou en tôle, en laissant un espace vide de 5 à 6 centimètres entre les deux colonnes. Ce vide est rempli de charbon en poudre ou de toute autre matière peu conductrice du calorique. Par cette disposition aussi simple qu'importante, la température de la colonne extérieure est si peu élevée, qu'elle excède à peine celle de l'air ambiant : on concentre ainsi, au profit du vin qu'on distille, toute la chaleur fournie par l'appareil.

Le *rectificateur*, qui n'est qu'un prolongement de la colonne distillatoire, contient un mécanisme différent de celle-

ci ; ainsi que son nom l'indique, le rectificateur est spécialement destiné à analyser les vapeurs alcooliques qui lui sont fournies par la colonne ; il reçoit au besoin, tout ou partie de l'alcool condensé dans l'analyseur chauffe-vin J'J'J', au moyen du tube de rétrogradation L'L'.

Le *rectificateur* se compose de cinq plateaux demi-sphériques *yyyyy*, placés les uns au-dessus des autres et communiquant entre eux par des tubes qui déversent le trop-plein de chaque plateau dans le plateau immédiatement inférieur. Arrivé au dernier plateau, le liquide tombe dans la colonne distillatoire et se mêle avec le vin avec lequel il subit une nouvelle distillation. Indépendamment des tubes d'écoulement, chaque plateau est muni de deux petits tubes recourbés qui livrent passage aux vapeurs de la colonne et qui plongent, par une de leurs extrémités, dans le liquide alcoolique maintenu à un niveau constant dans chaque plateau par les tubes d'écoulement.

A', tuyau conduisant les vapeurs alcooliques fournies par la colonne et le rectificateur, dans un serpentin contenu dans un petit chauffe-vin B'.

B', petit chauffe-vin renfermant un serpentin vertical, qui transmet directement à l'analyseur J'J'J' les vapeurs qu'il reçoit de la colonne : le vin, déjà très-chaud du condensateur H'H', y afflue continuellement par le tube C, C', y prend la température de l'ébullition, et s'en écoule par trop-plein par le tube D', lequel le déverse bouillant dans le godet E' placé sur le premier diaphgrame de la colonne distillatoire.

F', tube-éprouvette fermé à l'extrémité inférieure et rempli aux 4/5 d'huile ; ce tube est fixé sur le couvercle du réservoir B' et plonge en partie dans le vin dudit réservoir. Un thermomètre à mercure placé dans le bain d'huile contenu dans ce tube, indique à chaque instant la température du vin qui alimente la distillation.

G', tube recourbé fixé à la partie supérieure du réservoir B' et conduisant les vapeurs d'alcool qui s'en dégagent dans le vin du condensateur H'H'.

Analyseur chauffe-vin. — Il se compose de deux pièces distinctes, le *condensateur* et l'*analyseur*. Le condensateur H'H' consiste en une caisse rectangulaire en cuivre dans laquelle l'analyseur est placé : il communique, d'une part, avec la cuve du serpentin réfrigérant M' par le tuyau X'X', et d'autre part, avec le petit réservoir chauffe-vin B', par le tuyau C' ; ce condensateur est muni d'un couvercle fixé avec des écrous ; il existe sur ce couvercle deux grandes ouver-

tures cylindriques également munies de couvercles. Un tube de sûreté I' est adapté sur le couvercle du fond.

L'analyseur J'J'J' est entièrement immergé dans le vin du condensateur; il est formé de sphères creuses en cuivre reliées entre elles par des ajutages. A la partie la plus déclive que forment les ajutages, sont adaptés de petits tubes verticaux qui établissent des communications entre les différentes hélices de l'analyseur et un long tube horizontal L'L', dont la destination principale est de recueillir les produits alcooliques condensés dans l'analyseur : ce tube est muni de sept robinets que l'on ouvre à volonté et à l'aide desquels on peut ramener dans le rectificateur tout ou partie du liquide alcoolique le plus aqueux ou le faire couler directement dans le serpentin réfrigérant N'.

En résumé, l'analyseur remplit deux fonctions spéciales et distinctes qui sont : 1° d'analyser les vapeurs alcooliques en les dépouillant par des condensations successives de la vapeur d'eau qu'elles contiennent; 2° d'utiliser le calorique que ces vapeurs abandonnent en se condensant pour chauffer le vin qui doit entrer en distillation.

M', cuve du serpentin réfrigérant.

N', serpentin réfrigérant dans lequel les vapeurs d'alcool se condensent et se refroidissent; ce serpentin est muni d'une boite de sûreté O' et d'un tube à air P'.

Q', tuyau surmonté d'un entonnoir R' conduisant le vin de la cuvette régulatrice T' au fond de la cuve M'.

S', réservoir à vin placé au-dessus de l'appareil à distiller.

T', cuvette régulatrice.

U', robinet muni d'un flotteur *b'*, servant à maintenir le vin de la cuvette T' à un niveau constant.

V', robinet de la cuvette régulatrice.

X'X', tuyau conduisant le vin de la cuve M', dans le condensateur H'H': la partie du tube qui se prolonge dans le condensateur est perforée d'une infinité de trous.

Y', éprouvette à niveau constant dans laquelle les produits de la distillation affluent.

Z', réservoir à alcool. Il consiste en une grande caisse en chêne ou en tôle doublée de feuilles de cuivre étamées à l'étain pur. Cette caisse est hermétiquement close pour éviter l'évaporation.

x', tube en verre indiquant le niveau de l'alcool dans le réservoir Z'.

u, siphon s'amorçant de lui-même lorsque l'alcool le couvre entièrement.

v, récipient pour l'alcool.

CONDUITE DE L'OPÉRATION.

La manière de procéder à la distillation est fort simple : on remplit d'eau le réservoir alimentaire EE, puis on ouvre le robinet H pour faire couler l'eau de ce réservoir dans le générateur BB qu'on ne doit remplir qu'aux trois quarts (ce qu'on reconnaît aisément à l'inspection du flotteur J, qui indique exactement le niveau du liquide dans la chaudière) : ce résultat obtenu, on ferme le robinet H' (1).

D'autre part, on remplit de vin froid le réservoir S' au moyen d'une pompe aspirante et foulante qui communique avec une vaste cuve enfouie dans le sol et dans laquelle on verse le vin qui doit alimenter la distillation. Ce réservoir étant plein, on ouvre le robinet régulateur V'; le vin descend par le tuyau vertical Q', qui l'amène au fond de la cuve M', qu'il remplit; il déborde ensuite par trop-plein dans le condensateur chauffe-vin H'H' par le tuyau X'X', s'élève dans ce chauffe-vin jusqu'à la hauteur du tuyau C', qui le déverse dans le petit réservoir chauffe-vin B' : de ce réservoir, le vin s'écoule par le tuyau D'D' dans la partie supérieure de la colonne distillatoire, dont il parcourt successivement les diaphragmes et les cônes, jusqu'à ce que, enfin, il arrive au bas de cette colonne, qu'on laisse emplir jusqu'à une hauteur de 35 à 40 centimètres, ce que le tube indicateur T' indique.

Tout étant ainsi disposé, on ferme le robinet régulateur V' pour arrêter l'introduction du vin : on allume le feu sous le générateur BB et sous l'appareil de surchauffage PP. Lorsque l'eau du générateur est en ébullition, on ouvre peu à peu le robinet O, qui permet à la vapeur de se rendre dans l'appareil de surchauffage.

En sortant de cet appareil, la vapeur est amenée par le tuyau NN dans la colonne distillatoire. Là elle se condense en abandonnant son calorique au vin avec lequel elle se trouve en contact; bientôt celui-ci entre en ébullition, et les vapeurs qui s'en dégagent traversent la colonne et le rectificateur, s'introduisent dans le col de cygne A' qui les conduit dans le serpentin chauffe-vin d'où elles passent dans l'analyseur J'J'J'. La chaleur que ces vapeurs abandonnent en se condensant, est transmise au vin par l'intermédiaire du serpentin du chauffe-vin B' et de l'analyseur J'J'J. Quand le vin du chauffe-vin B' a atteint une température d'environ + 95° centésimaux (ce que le thermomètre à

(1) Pendant le travail, on alimente le générateur avec l'eau du réservoir EE, qui est, comme nous l'avons déjà dit, chauffée par la chaleur qui se perd dans la cheminée.

mercure plongé dans le bain d'huile indique exactement), on ouvre peu à peu le robinet V' qui règle l'introduction du vin dans la cuve M', et par suite dans tout l'appareil. Le vin froid arrive dans cette cuve au moyen du tube vertical Q' et s'élève dans le tube X'X' qui le conduit dans le condensateur chauffe-vin H'H'; il est ensuite dirigé par le tube C' dans le chauffe-vin B', y prend la température de l'ébullition et s'en écoule bouillant par le tube D'D' qui le conduit dans le godet E', qui le déverse dans la colonne distillatoire.

C'est alors qu'il rencontre la vapeur surchauffée : sous l'influence de cette vapeur avec laquelle il se trouve en contact direct, l'alcool se sépare et se volatilise, et dans sa marche ascendante, s'alcoolise de plus en plus au contact du vin bouillant qu'il rencontre sur son passage.

Le liquide vineux, dépouillé d'alcool, arrive au bas de la colonne, d'où il s'écoule continuellement par le tube-siphon X.

Les vapeurs de la colonne passent dans le rectificateur, dont elles traversent successivement les plateaux. Là, elles trouvent un liquide plus riche en alcool que le vin : elles abandonnent à ce liquide une partie de la vapeur d'eau qu'elles contiennent : cette vapeur, en se condensant, échange sa chaleur avec l'alcool et produit une quantité relative de vapeurs alcooliques.

Les vapeurs alcooliques, au sortir du rectificateur, entrent par le tuyau A' dans le serpentin du chauffe-vin B, qui les transmet directement à l'analyseur J'J'J'.

Ces vapeurs, plus ou moins alcooliques, parcourent alternativement les différentes circonvolutions de l'analyseur, immergé dans le vin; comme ce vin se renouvelle continuellement, il n'atteint jamais le terme d'ébullition, et sa température va toujours en décroissant à mesure qu'on approche du réfrigérant M' : il résulte de cet affaiblissement de la température, que les vapeurs éprouvent un refroidissement lent et gradué qui dépouille successivement la vapeur d'alcool de la vapeur d'eau; les premières hélices donnent toujours l'alcool le plus aqueux; si on veut en élever le titre, on le ramène dans le rectificateur en ouvrant les robinets 1, 2, 3 et 4, s'il y a lieu.

Les vapeurs les plus alcooliques se condensent dans les dernières hélices de l'analyseur ou s'élèvent par le tuyau ZZ : le liquide de la condensation et la vapeur arrivent ensemble dans le serpentin réfrigérant N', s'y refroidissent complète-

ment, et l'alcool se rend dans l'éprouvette Y' qui le déverse à mesure dans le récipient Z'.

En manœuvrant convenablement l'appareil, on peut obtenir de l'alcool concentré en une seule opération. Mais ce mode est peu usité pour les alcools de grains, de fécule, de betteraves et de mélasses, parce que ces alcools sont infectés par des huiles essentielles, qu'on ne peut en éliminer que par la rectification. Dans ce cas, il est avantageux d'obtenir le produit à 50 ou 60° de l'alcoomètre de Gay-Lussac.

Nota. Pendant toute la durée de l'opération, on doit proportionner l'introduction du vin dans l'appareil avec les besoins de la distillation. Lorsque celle-ci est dirigée avec soin, le vin qui arrive au bas de la colonne doit être entièrement dépouillé de son alcool. On peut aisément s'en assurer en ouvrant peu à peu le robinet U, U qui communique avec le serpentin d'essai V, V. Si la volatilisation de l'alcool est complète, la vapeur condensée ne doit produire que de l'eau; si, au contraire, la vapeur est encore alcoolique, le liquide condensé et refroidi dans le serpentin donne encore des degrés à l'alcoomètre. Dans ce cas, on doit arrêter, pendant quelques minutes, l'écoulement du vin, pour vaporiser complètement la faible quantité d'alcool qui se trouve dans la vinasse. Il faut remarquer que la nature plus ou moins alcoolique des vins sur lesquels on opère, apporte des modifications dans la marche plus ou moins rapide de la distillation. Les vins très-généreux sont naturellement plus longs et plus difficiles à distiller, que ceux où le principe spiritueux se trouve dans une moindre proportion (1).

(1) Pour donner une idée plus précise des avantages de cet appareil, nous reproduisons ici les diverses appréciations dont il a été l'objet.

Voici comment s'exprime M. Duplais aîné, dans son excellent *Traité de la distillation des alcools* :

« Maintenant que nous avons décrit les différentes parties dont l'appareil de M. Lormé se compose, indiqué sa direction et déterminé les fonctions que chacune de ces parties remplit, nous allons examiner, dans un aperçu analytique, succinct, mais exact, les principaux avantages qu'il procure; ces avantages peuvent se résumer dans les points suivants :

» 1o Suppression de distillation à feu nu et de chaudières à distiller; les chaudières sont, en effet, la base de presque tous les systèmes de distillation connus et appliqués jusqu'à ce jour. Dans celui-ci, la distillation du vin s'opère dans une seule colonne dont le mécanisme, aussi sûr que peu compliqué, est en parfaite harmonie avec les principes de l'art. L'analyse du vin s'y opère dans des conditions tellement parfaites, qu'il est impossible que le vin qu'on distille ne soit pas entièrement dépouillé de tout l'alcool qu'il contient. Ce résultat est très-important à constater. L'expérience prouve que les

APPAREIL D'ESSAI DE J. SALLERON.

La planche 15, fig. 280, présente une coupe de cet appareil qui se compose des objets suivants :

1° Une lampe A, alimentée par de l'esprit-de-vin;

meilleurs appareils de distillation continue, ceux qui jouissent d'une préférence d'ailleurs justifiée à bien des égards, ne remplissent pas toujours complètement ce but. Souvent l'analyse du principe alcoolique du vin soumis à la distillation s'y opère d'une manière incomplète. De nombreux témoignages émanés d'hommes parfaitement compétents en ces matières pourraient, au besoin, corroborer l'affirmation que nous énonçons ici.

» 2o Continuité de la distillation dans le sens le plus complet et le plus absolu; cette opération une fois commencée, se continue ou peut se continuer pendant plusieurs semaines, sans interruption. Cet avantage appartient essentiellement à ce système, car les hommes de l'art savent très-bien, que dans les systèmes de distillation aussi nombreux que variés, actuellement en usage, la continuité n'existe réellement pas, ou tout au moins n'existe que d'une manière relative, puisqu'il y a des temps d'arrêt pour vider la vinasse des chaudières. En effet, lorsque la distillation est suspendue, on éprouve non-seulement une perte de temps, mais encore on diminue proportionnellement la quantité de vin qu'un appareil pourrait distiller dans un temps déterminé. La distillation étant effectuée, un tube-siphon rejette continuellement au-dehors de l'appareil, le vin distillé et bouillant, entièrement dépouillé de ses parties alcooliques.

» 3o Comme conséquence directe d'une distillation permanente opérée sous la puissante influence de la vapeur d'eau surchauffée, l'analyse du principe alcoolique du vin qu'on distille s'effectue avec une étonnante rapidité. Des essais comparatifs très-exacts, faits dans des conditions de durée rigoureusement identiques, ont prouvé, jusqu'à l'évidence la plus complète, que, toutes choses étant égales d'ailleurs, l'appareil de M. Lormé distille, dans un temps déterminé, beaucoup plus de vin que n'importe quel appareil de distillation continue.

Un appareil de grande dimension ayant une colonne de 1 mètre de diamètre sur 5 mètres de hauteur, peut, en admettant qu'on opère sur un vin riche à 6 pour 100 d'alcool pur, en distiller, en le dépouillant complètement de son alcool, de 6 à 700 hectolitres par vingt-quatre heures de travail non interrompu. Néanmoins, si on retirait l'alcool à un titre très-élevé, ou si l'on opérait sur un vin naturel très-spiritueux, ou même sur tout autre liquide alcoolique très-chargé en alcool, l'épuisement du vin étant alors plus long et plus difficile, à raison des produits alcooliques qui, n'ayant pas le titre voulu, retournent successivement dans la colonne pour y subir une nouvelle analyse qui en élève le degré et la force, on devrait naturellement s'attendre à des résultats moins avantageux que si on retirait l'alcool à un titre plus bas; mais ce résultat serait cependant toujours supérieur à celui qu'on obtiendrait avec n'importe quel autre appareil de distillation continue actuellement en usage dans l'industrie.

4° Faculté d'obtenir, à volonté, même avec les vins les moins spiritueux, des produits alcooliques à tous les titres, depuis l'eau-de-vie à 50, jusqu'à l'alcool à 90 degrés et plus, et cela en une seule opération. Cependant, lorsqu'on distille des vins dont les produits doivent subir une rectification ultérieure et spéciale pour éliminer l'alcool

2° Un ballon de verre B, qui sert de chaudière ;

3° Un serpentin contenu dans un vase C, qui tient lieu de réfrigérant. Ce réfrigérant est supporté par trois pieds en cuivre.

Le serpentin communique avec la chaudière au moyen du

amylique et les huiles essentielles qui accompagnent toujours les premiers produits de la distillation directe des vins de marcs de raisins, de fécule de pommes de terre, de mélasses de betteraves et de betteraves, et enfin tous les liquides alcooliques en général, à aromes désagréables, il est toujours convenable et avantageux d'opérer de façon à obtenir d'abord de l'alcool à 55 ou 60 degrés au plus. En rectifiant séparément cet alcool, on fractionne ensuite, à volonté, les produits de la rectification selon leur valeur et leurs qualités respectives.

5° Economie dans l'emploi du combustible : cette économie résulte des différentes combinaisons qui distinguent l'ensemble de ce système, et peut se résumer dans les points suivants :

1o Par la forme tubulaire du générateur à vapeur qui, en augmentant les surfaces de chauffe, favorise le développement d'une production de vapeur plus abondante; 2o en utilisant la chaleur perdue qui se dégage du foyer, pour chauffer jusqu'à l'ébullition l'eau froide du réservoir alimentaire destinée à remplacer l'évaporation de la chaudière; 3o par la soustraction des parties essentielles de l'appareil au contact de l'air ambiant; 4o par les faibles quantités de vin sur lesquelles on opère à la fois, mais qui se renouvellent d'une manière continue et permanente; 5o par l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée qui est appliquée, suivant les cas, directement ou indirectement à la distillation. Toutefois, nous ferons remarquer que la distillation à la vapeur directe est plus simple, plus rapide, plus économique surtout, et donne, en outre, des produit alcooliques d'un goût plus fin et plus pur.

6o Suppression d'eau pour la condensation et pour la réfrigération de l'alcool. Le vin qu'on distille, à moins qu'il ne contienne plus de 15 pour 100 de son volume d'alcool pur, est toujours suffisant pour opérer la condensation et le refroidissement des produits de la distillation. Tout le calorique qu'abandonne l'alcool en se condensant est absorbé par le vin destiné à entrer en distillation, dont il élève graduellement la température à 90 ou 95 degrés, qui est le terme ordinaire d'ébullition d'un vin riche à 4 et demi ou 5 pour 100 d'alcool pur. On économise ainsi tout le combustible qui serait nécessaire pour chauffer le vin qu'on distille de la température initiale de 12 ou 15 degrés, à celle de son ébullition. Nous devons dire que cette économie de combustible n'appartient pas à ce système seulement, et qu'elle est également réalisée dans les appareils de distillation perfectionnés.

Enfin, appliqué à la distillation des vins ou des liquides alcooliques à aromes désagréables, tels que les vins de marcs de raisins, de grains, de fécule saccharifiée par l'acide sulfurique, de mélasses et de betteraves, le système de M. Lormé a l'avantage positif de donner des produits alcooliques constamment exempts d'odeur empyreumatique et de goût de feu. L'expérience a prouvé que le goût de feu est inhérent à la distillation à feu nu; dans ce système, cette altération du principe alcoolique ne peut avoir lieu, car c'est la puissance calorifique de la vapeur surchauffée qui opère seule la distillation, c'est-à-dire, la séparation de l'alcool des autres principes constituants du

tube de caoutchouc D, terminé par un bouchon E qui s'adapte au col du ballon B.

4° Une éprouvette F, sur laquelle sont gravées trois divisions : l'une, *a*, sert à mesurer le vin soumis à la distillation ; les deux autres, marquées 1/2 et 1/3, ont pour but d'évaluer le volume du liquide recueilli sous le serpentin ;

vie. En outre, on a reconnu que le contact continuel de la vapeur d'eau surchauffée avec le vin bouillant, diminue et atténue considérablement la saveur âcre et amère, ainsi que le goût générique, fortement prononcé, qui caractérise, quoique à des degrés différents, les alcools de ces diverses provenances. Des essais comparatifs, concluants et décisifs ne laissent aucun doute à cet égard. DUPLAIS aîné.

Un habile manufacturier belge, M. Bernard, a résumé dans le *Moniteur industriel*, son opinion sur le même appareil, dans les termes suivants :

Distillation alcoolique à la vapeur surchauffée, par M. Eugène LORMÉ.

En présence de l'extension, chaque jour plus grande, que prend parmi nous l'industrie des alcools, le génie des inventeurs et les investigations persévérantes des chimistes ont pour but de diriger cette industrie dans les voies de progrès réel et des améliorations sérieuses ; les uns en indiquant de nouvelles matières alcoolisables, les autres en demandant à la chimie et à la physique de nouveaux principes de distillation. Parmi ces derniers, un chimiste qui s'occupe spécialement, et depuis de longues années, de l'alcoolisation au point de vue industriel et scientifique, M. Eugène Lormé, a imaginé un appareil de distillation continue, conçu d'après une idée neuve et qui est d'une application féconde et facile. Nous croyons devoir appeler l'attention des industriels sur ce système de distillation qui nous paraît basé sur les données de la science et de la pratique, et où l'inventeur a eu l'heureuse idée de substituer la vapeur surchauffée à l'action directe du feu comme agent de la distillation ; on arrive ainsi au but essentiel qu'on se propose en distillant, qui est d'opérer d'une manière complète, la séparation de la partie alcoolique du vin soumis à la distillation.

Ce mode nouveau a de plus sur les anciens appareils de distillation continue et autres en usage dans l'industrie, l'avantage d'une plus grande célérité ; il procure une économie notable en main-d'œuvre et en combustible ; un ouvrier intelligent et actif, pourrait, au besoin, diriger et surveiller à la fois plusieurs de ces appareils.

Enfin, un avantage très-important, qui découle de l'application du système de M. Lormé, et que l'expérience a révélé de la manière la plus positive, c'est la parfaite conservation, dans les produits alcooliques, de l'arôme et des principes les plus délicats des vins distillés. — Les produits obtenus sont toujours limpides et incolores, parfumés et d'un goût agréable lorsqu'ils proviennent de vins de bons crûs, et n'ayant dans aucun cas, la saveur empyreumatique et le goût de feu des alcools obtenus par une distillation directe à feu nu, quel que soit d'ailleurs le mérite des appareils.

Appliqué à la distillation des vins de betteraves, de mélasse, de grains, de pommes de terre, de fécule saccharifiée par l'acide sulfurique, l'expérience a démontré que ce système de distillation, avec le concours de la vapeur surchauffée, atténue considéra-

Digitized by Google

5° Un aréomètre G, dont les indications se rapportent à celles de l'alcoomètre de Gay-Lussac ;

6° Un petit thermomètre H ;

7° Enfin, un petit tube de verre J, qui sert de pipette.

Pour déterminer la teneur en alcool absolu d'un vin, on procède comme il suit :

blement la saveur âcre et amère, ainsi que le goût générique fortement prononcé, qui caractérise, quoique à dés degrés différents, les alcools de ces diverses provenances ; de plus, ces produits sont constamment exempts du goût de feu, qui se développe avec plus ou moins d'intensité dans toutes les distillations à feu nu.

En résumé, le système de distillation de M. Lormé indique une entente parfaite des principes de l'art. Comme nous l'avons déjà dit, il est simple, sûr et d'une application facile, surtout dans les grands établissements agricoles et manufacturiers. De plus en plus, on reconnaîtra les avantages considérables de la vapeur surchauffée, d'abord comme puissant agent de la distillation, et ensuite comme moyen d'améliorer les produits alcooliques de toutes provenances.

Voici comment M. le docteur Félix Roubaud, le savant rédacteur de la *Revue scientifique de l'Illustration*, en parle à son tour dans le numéro du 9 juin 1855.

Distillation alcoolique.

Depuis Edouard Adam, de Montpellier, jusqu'à Derosne, l'art de la distillation a été en se perfectionnant, et Edouard Laugier a tellement simplifié le procédé, qu'il paraissait impossible que cet art subît de nouvelles modifications. Il est incontestable, en effet, qu'un nouveau progrès est difficile à concevoir dans le cercle où, jusqu'à présent, l'art du distillateur a été enfermé ; mais si, quittant la voie ouverte par Adam et renonçant à la cucurbite qui, malgré les modifications qui lui ont été imposées, présente toujours des inconvénients réels, on demande à la physique et à la chimie d'autres principes de distillation, on peut alors espérer des améliorations nouvelles et réaliser des progrès inattendus.

C'est ce qu'a compris M. Eugène Lormé, dont le nom est déjà honorablement connu dans les arts et l'industrie : il a pensé qu'il était possible de parvenir à une distillation parfaite, avec une économie de 20 pour 100 dans l'emploi du combustible, tout en conservant au produit obtenu l'arome et les principes les plus suaves de la matière soumise à la distillation, et en le privant de ce goût de feu que lui donnent toujours les procédés ordinaires par la cucurbite.

Mais, pour atteindre ces résultats heureux, il lui a fallu renoncer au classique alambic, et c'est à la vapeur surchauffée qu'il a demandé la solution du problème qu'il s'était posé.

Mais tout aussitôt des difficultés nombreuses se sont présentées, car les moyens jusqu'à présent mis en usage pour surchauffer la vapeur offraient des inconvénients dont les plus graves étaient l'impossibilité de régler la température de la vapeur que l'on surchauffait, et la rapide détérioration des tubes dans lesquels l'opération s'exécutait.

Cette première entrave a été vaincue par M. Lormé, qui a eu l'ingénieuse idée de surchauffer la vapeur, en lui faisant traverser des tubes immergés dans des métaux en

Sur la lampe A, on pose le ballon B, on mesure dans l'éprouvette F le liquide qu'on veut distiller; à l'aide de la pipette J, on amène le niveau exactement devant le trait a.

On vide le contenu de l'éprouvette dans le ballon, et on ferme celui-ci avec le bouchon E, puis on verse de l'eau

fusion; de plus, ce chimiste ayant remarqué que les alliages étaient plus fusibles que les métaux les plus fusibles, tels que l'étain, le bismuth, le plomb, le zinc, etc., etc., c'est avec un mélange de métaux en fusion qu'il a composé son bain de surchauffage, ce qui lui a permis alors de régler à volonté la température de sa vapeur et de lui enlever toute son humidité, double avantage, pour le dire en passant, que sauront mettre à profit les machines fixes et les locomotives.

Mais revenons au procédé de distillation que nous fait connaître M. Lormé.

La vapeur qui sert à l'opération est produite par un appareil identique avec celui des locomotives, c'est-à-dire dans une chaudière traversée par des tubes générateurs, qui offrent ainsi une plus large surface au calorique. La vapeur obtenue est conduite par un tube dans le réservoir de surchauffage, où, comme nous l'avons dit plus haut, bouillonnent des métaux en fusion.

Au sortir de ce bain de chaleur, où, chose importante, la vapeur ne se trouve pas en contact médiat avec les aliments du surchauffage, la vapeur arrive dans l'appareil à distillation, dont le mécanisme est des plus ingénieux.

Cet appareil est une colonne en cuivre, dans l'intérieur de laquelle se trouve une multitude de petits cônes également en cuivre, et perforés de trous dans tous les sens; de plus, au-dessous de chaque série de cônes on rencontre des diaphragmes également percés de trous, de telle sorte que les communications dans l'intérieur de la colonne sont établies au moyen d'un nombre infini d'ouvertures, dont la disposition est des plus heureuses pour le but qu'il s'agit d'atteindre.

Ce but est la distillation des liquides, de ceux, par exemple, qui produisent l'alcool. La distillation, on le sait, est une opération qui consiste à séparer, au moyen du calorique, les éléments constitutifs d'un liquide, c'est-à-dire à vaporiser la partie la plus subtile, que l'on condense ensuite pour l'obtenir à l'état liquide. Par conséquent, la distillation sera d'autant plus parfaite que le calorique employé sera plus intense, et que toutes les parties du liquide seront soumises à l'action du calorique.

L'appareil de M. Lormé répond on ne peut mieux à cette double indication. Le vin (nous prenons ce liquide comme terme de comparaison), le vin arrive dans la colonne à distillation par la partie supérieure; réparti entre les cônes de la première série, il les traverse, ainsi que le premier diaphragme, puis passe dans une seconde série de cônes, à travers un second diaphragme, et ainsi de suite, et de cette manière, est soumis dans sa marche descendante à une indivisibilité infinie.

C'est dans cet état qu'il rencontre la vapeur. Celle-ci, au sortir de son bain de surchauffage, est introduite dans la partie inférieure de la colonne à distillation, et s'élève dans cette colonne en traversant de bas en haut les diaphragmes et les cônes, et en subissant, comme le vin, une divisibilité incalculable.

La vapeur surchauffée et le liquide mis ainsi en contact, celui-ci s'empare d'une quantité considérable de calorique, et la séparation de ses éléments constitutifs s'opère, tandis que la partie restée liquide, c'est-à-dire la vinasse, continue à descendre et

froide dans le réfrigérant C. Il ne reste plus qu'à placer l'éprouvette sous le serpentin et allumer la lampe pour que l'appareil fonctionne.

Le vin ne tarde pas à entrer en ébullition; la vapeur s'engage dans le serpentin, s'y condense pour tomber dans l'éprouvette.

Les premières portions de liquide recueilli sont de l'alcool très-concentré; les suivantes sont un peu plus pauvres, et s'appauvrissent de plus en plus jusqu'à ce qu'il ne découle plus que de l'eau du serpentin. On peut alors arrêter l'opération et éteindre la lampe. Mais comment reconnaître que tout l'alcool est bien distillé et qu'il n'en reste pas dans le ballon? Ce moyen est facile. Quand on essaie un vin ordinaire, on est certain d'avance que sa richesse alcoolique ne dépasse pas 12 à 15 centièmes; si donc on a recueilli sous le serpentin le tiers du liquide versé dans le ballon, soit 33 pour 100 de son volume, on peut être assuré qu'on a reçu dans l'éprouvette non-seulement tout l'alcool qu'il contenait, mais encore un volume égal d'eau; si le liquide qu'on analyse est très-spiritueux, si c'est, par exemple, un vin de Madère ou une liqueur sucrée qui soit riche à 20 ou 25 pour 100, il est évident qu'en recueillant seulement un tiers de son volume, on courrait grand risque de ne pas recevoir tout l'alcool qu'il contient et d'en laisser encore dans le ballon. Il faut donc dans ce cas prolonger davantage la distillation et recueillir moitié au lieu d'un tiers.

Quand donc on a recueilli dans l'éprouvette une quantité de liquide suffisante pour contenir tout l'alcool renfermé dans le vin, on éteint la lampe et on ajoute de l'eau dans

s'échappe par un siphon placé au bas de la colonne; sa partie subtile, réduite en vapeur, passe dans un tube-serpentin, qui, immergé dans le vin même qui va subir la distillation, lui abandonne le calorique dont elle est chargée, se condense et est reçue sous forme d'alcool dans un vase disposé à cet effet.

Tel est sommairement le mécanisme ingénieux de cet appareil, dont les avantages pour la distillation peuvent se résumer dans les points suivants : 1o suppression de chaudières à distiller; 2o économie de 20 pour 100 dans l'emploi du combustible; 3o continuité de la distillation, dans le sens le plus complet et le plus absolu; 4o rapidité de l'opération; 5o conservation parfaite de l'arome et des principes les plus suaves des eaux-de-vie; 6o obtention de produits alcooliques entièrement exempts d'empyreume et de goût de feu; 7o enfin, faculté d'obtenir, avec les vins les moins alcooliques, des alcools au titre le plus élevé.

Voilà, certes, de bien grands avantages qui doivent décider l'introduction des idées et de l'appareil de M. Lormé dans l'industrie, si riche aujourd'hui, de la distillation alcoolique, dont les éléments, on le sait, sont toutes les matières saccharoïdes.

Docteur Félix Roubaud.

l'éprouvette jusqu'à ce que le niveau s'élève exactement au trait *a*. Pour faire cette opération avec facilité et précision, on fait usage de la pipette J, qui ne laisse tomber l'eau que goutte à goutte. On agite le mélange, et on y plonge l'alcoomètre. En opérant à la température de + 15°, cet instrument indique combien le vin d'essai contient de centièmes d'alcool absolu.

RECTIFICATION DES ALCOOLS.

Les limites de cet ouvrage ne nous permettent pas d'entrer dans les détails pratiques de cette opération. Nous dirons seulement qu'elle a pour objet d'élever le titre des alcools et d'en améliorer l'arôme et le goût. Dans les pays de grande distillation, on procède à cette opération en redistillant les alcools dans des appareils à colonne. Nous avons vu dernièrement dans l'usine de M. Paul de Clas, l'un des premiers distillateurs de la Belgique, des appareils de rectification tellement perfectionnés, qu'ils fournissent régulièrement de l'alcool à 95 degrés, c'est-à-dire ne renfermant que 5 pour 100 d'eau. Les alcools de nos distilleries du Nord n'ont que rarement ce titre, et c'est probablement à cette circonstance qu'ils doivent cette légère amertume qui les caractérise. Nous dirons cependant qu'on trouve maintenant dans le commerce, des alcools de grains et de mélasse parfaitement affinés, et aussi purs d'arôme et de goût que les alcools de provenance étrangère.

ALCOOL ABSOLU OU ANHYDRE.

Les procédés industriels, aussi perfectionnés qu'ils soient, ne peuvent jamais fournir de l'alcool anhydre. Obtenu au maximum de concentration, il contient encore 5 à 6 centièmes d'eau, que l'on ne peut en éliminer que par le concours d'agents chimiques ayant une grande affinité pour ce liquide, et susceptibles de le retenir à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'alcool pur.

Parmi les divers procédés employés pour préparer ce liquide, nous décrirons les deux suivants.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL ANHYDRE.

Premier procédé.

Ce procédé est très-usité dans les laboratoires : il consiste à verser 10 litres d'alcool à 90 degrés, dans un grand flacon contenant 1 kilogramme de carbonate de potasse très-sec et encore chaud. On agite de temps à autre le mélange. Le carbonate de potasse ayant une grande affinité pour l'eau, s'em-

pare de la plus grande partie de l'eau de l'alcool; il forme avec ce liquide, une dissolution sirupeuse sur laquelle l'alcool surnage : on sépare ce dernier par décantation, et on le distille au bain-marie à une douce chaleur. L'alcool ainsi obtenu marque 96 à 97 degrés. Pour l'amener à l'état anhydre, on le met en contact avec 60 pour 100 de son poids de chaux vive préalablement réduite en poudre. On laisse reposer ce mélange pendant 24 à 30 heures, puis on le distille dans un bain-marie de chlorure de calcium. On condense la vapeur d'alcool dans un serpentin bien rafraîchi par un courant d'eau froide. L'appareil que nous avons représenté pl. 14, fig. 244, peut être employé avantageusement pour cette opération.

En procédant avec soin, on obtient de 10 litres d'alcool à 90 degrés, 8 litres d'alcool absolu.

Deuxième procédé.

L'alcool anhydre, préparé par le procédé précédent, est d'un prix de revient assez élevé, à raison du carbonate de potasse dont on se sert. Dans les fabriques de produits chimiques, on prépare ce produit plus économiquement en procédant comme il suit :

A cet effet, on met de l'alcool à 90° de l'alcoomètre de Gay-Lussac en contact avec son poids de chaux vive en poudre. On abandonne ensuite ce mélange à lui-même pendant 12 ou 15 heures, puis on le distille dans un bain-marie de chlorure de calcium, dans un appareil semblable à celui que nous avons déjà indiqué pl. 14, fig. 244. Il est essentiel, vers la fin de l'opération, d'élever graduellement la température à + 125° environ, afin de recueillir la plus grande quantité possible d'alcool.

100 parties d'alcool à 0,90 donnent, par ce procédé, 80 à 82 parties d'alcool dit anhydre, et employé comme tel dans ses diverses applications. Cependant, dans cet état, il renferme environ 1/2 centième d'eau. Si on veut l'avoir complètement pur, ce qui est rarement utile, on le laisse pendant quelques heures en contact avec 1/10 de son poids de potasse caustique bien sèche; on distille ensuite avec précaution au bain-marie, comme il est dit ci-dessus; mais on retire seulement les trois quarts de l'alcool employé.

On peut encore obtenir de l'alcool anhydre, au moyen du chlorure de calcium fondu. Pour cet effet, on emploie ce sel, préalablement réduit en poudre, dans la proportion de 250 grammes par litre d'alcool à 95 degrés : on met le tout en contact dans le bain-marie d'un alambic pendant 6 heures, puis l'on procède à la distillation.

Divers moyens peuvent être employés pour distinguer l'alcool anhydre de l'alcool ordinaire : 1° en mettant l'alcool en contact avec un fragment de baryte caustique ; si l'alcool est entièrement exempt d'eau, la baryte n'éprouve aucune altération ; dans le cas contraire, elle s'hydrate et se désagrège en peu de temps ; 2° en projetant dans l'alcool une petite quantité de sulfate de cuivre desséché. En cet état, ce sel est blanc, mais il se colore rapidement en bleu si l'alcool contient de l'eau. Cette coloration ne se produit pas avec l'alcool anhydre.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'alcool anhydre est un liquide incolore, transparent, d'une odeur agréable, d'une saveur chaude et brûlante : il agit comme poison sur l'économie animale ; mais étendu d'eau à l'état *d'eau-de-vie*, il est un stimulant précieux. Suivant Gay-Lussac, la densité de l'alcool anhydre est à la température de + 15° égale à 794°,7. Sous la pression de 76 centimètres de mercure, il entre en ébullition à + 78°,4, et se réduit complètement en vapeur. L'alcool brûle à l'air avec une flamme blanche très-pâle.

L'alcool absolu se combine avec l'eau en toutes proportions : son affinité pour ce liquide est telle, que lorsqu'il est exposé à l'action de l'air, il en attire promptement l'humidité. A raison de cette propriété, on doit toujours conserver l'alcool dans des vases hermétiquement bouchés.

L'alcool chimiquement pur est composé de :

Carbone..	52.65
Hydrogène.	12.90
Oxygène	34.45
	100.00

L'alcool du commerce est toujours mélangé de proportions plus ou moins considérables d'eau : on détermine facilement son titre réel au moyen de l'alcoomètre de Gay-Lussac. En opérant à la température de + 15°, cet instrument indique les centièmes en volume d'alcool pur contenu dans des mélanges d'alcool et d'eau. Ainsi, un alcool qui marque 85 degrés à cet instrument, contient 85 pour 100 d'alcool absolu.

USAGES.

Les usages de l'alcool sont très-variés : les eaux-de-vie de vins sont, à raison de leur bon goût, consommées comme boissons. L'alcool de même provenance s'emploie principalement pour la préparation des liqueurs fines et pour l'alcooli-

sation des vins peu spiritueux. L'alcool de mélasse de betteraves bien épuré a sensiblement les mêmes propriétés que l'alcool de vin, et peut le remplacer dans ses diverses applications.

L'alcool rectifié des autres provenances est employé pour la fabrication des eaux-de-vie et des liqueurs communes. La parfumerie en emploie des quantités considérables pour la préparation des essences d'odeur, des eaux de Cologne et des vinaigres aromatiques, dits de toilette : en chimie, on en fait usage dans un grand nombre d'opérations, notamment pour l'extraction des alcalis organiques.

L'alcool dit *mauvais goût* sert pour la préparation des vernis siccatifs et de l'*hydrogène liquide*. Ce composé (jadis très-employé pour l'éclairage) s'obtient par le mélange de 75 parties d'alcool à 98 degrés, et 25 parties d'essence de térébenthine rectifiée. Outre ces diverses applications, l'alcool est encore employé pour la préparation des éthers.

L'alcool anhydre n'est guère utilisé que dans les analyses chimiques.

ÉTHERS.

La plupart des éthers se forment par la réaction des acides sur l'alcool. Parmi ces composés, un petit nombre sont employés dans les arts ou dans la pratique de la médecine; nous ne décrirons que les cinq principaux, qui sont :

1° L'éther sulfurique;
2° L'éther azotique;
3° L'éther azoteux;
4° L'éther chlorhydrique;
5° L'éther acétique.

SECTION NEUVIÈME.

Ether sulfurique.

PRÉPARATION.

Parmi les procédés généralement employés pour préparer ce produit, nous décrirons les deux suivants.

Premier procédé.

L'appareil employé pour obtenir cette espèce d'éther varie suivant les quantités de matières que l'on met en opération. Ainsi, lorsqu'on n'en veut obtenir que de petites quantités, on se sert de l'appareil suivant, pl. 14, fig. 256. A, cornue tubulée en verre de la capacité de 20 litres, placée sur le bain de sable B, qui repose sur le fourneau C. Au col de la cor-

nue est adaptée une allonge D qui communique avec le serpentin E ; le bec du serpentin se rend à travers un bouchon dans le flacon F que l'on place dans un baquet G. Le bouchon de ce flacon reçoit un tube d'un diamètre assez large pour pouvoir y introduire la branche d'un siphon ; un troisième trou reçoit le tube de Welter H destiné à conduire l'excès des gaz et vapeurs dans le flacon I, dans lequel on introduit de l'alcool aux deux tiers. Un tube K, destiné à conduire les gaz, se rend dans le flacon L, et termine l'appareil.

Une partie non moins essentielle de cet appareil, est l'entonnoir qui surmonte la cornue, et que l'on désigne sous le nom d'*entonnoir à la Boullay*, pl. 14, fig. 257. Cet appareil est formé d'une seule pièce, et dont la queue est assez longue pour descendre à quelques centimètres du fond de la cornue. La partie supérieure qui a la forme d'un entonnoir, peut se fermer au moyen d'un bouchon de verre, et inférieurement à l'aide d'un robinet ; il communique ensuite avec une espèce de réservoir à la partie latérale et supérieure, à laquelle existe une petite tubulure qui peut se fermer avec un bouchon de cristal, et inférieurement, il existe un robinet.

On peut remplacer cet entonnoir par un tube en ∽ à boule ; dont l'extrémité plonge à quelque distance du fond de la cornue.

L'appareil étant convenablement disposé, et toutes les jointures étant lutées avec le lut maigre et recouvertes de vessies fixées avec des ficelles, on remplit le serpentin d'eau ; puis, on introduit par la tubulure de la cornue un mélange de 6 kilogrammes d'alcool à 90° centésimaux, et de 6 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés ; il est convenable de chauffer avant la cornue. Pour faire le mélange, il n'est pas indifférent d'opérer de telle ou telle autre manière ; il faut toujours verser l'acide sur l'alcool, ce que l'on peut faire dans la cornue ou dans une terrine. Si l'on opère dans la cornue, on commence par y introduire l'alcool ; on adapte sur sa tubulure un bouchon percé de deux trous, dont un donne passage à la queue d'un entonnoir, et l'autre à un tube courbe à angle droit, qui se termine à environ 3 centimètres du fond de la cornue. On verse l'acide par portion, et l'on souffle par le tube, afin de mêler les deux liquides. Quand il ne reste plus d'acide à ajouter, on enlève le bouchon, et l'on place l'entonnoir, puis on lute la tubulure pour procéder à la distillation. Pendant tout le temps que dure l'opération, il faut entretenir le serpentin constamment froid, et verser de l'eau froide sur le flacon F. Le liquide de la

cornue étant en ébullition, on doit la soutenir jusqu'à la fin de l'opération; lorsque l'on a retiré 1 litre et $^1/_{10}$ d'éther, on introduit dans la cornue, à l'aide de l'entonnoir, en le laissant tomber lentement, 875 grammes d'alcool à 92 degrés; on retire 1 litre et $^2/_{10}$ d'éther; et l'on procède ainsi jusqu'à ce que l'on ait ajouté les $^2/_3$ de l'alcool primitivement employé, ce qui forme alors 4 kilogrammes d'alcool à 92 degrés. On pousse la distillation jusqu'à ce qu'il apparaisse des vapeurs blanches dans la partie supérieure de la cornue, ce qui a ordinairement lieu lorsque l'on a retiré les $^2/_3$ de la totalité de l'alcool employé. A cette époque, on retire le feu, et on enlève le flacon qui contient l'éther; si l'opération était poussée plus loin, on obtiendrait du gaz acide sulfureux, de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, de l'huile douce de vin et de l'eau : produits qui se forment ordinairement lorsque l'alcool se trouve en contact avec une grande quantité d'acide sulfurique.

RECTIFICATION.

L'éther ainsi préparé n'est pas encore pur, puisqu'il contient de l'alcool, de l'eau, du gaz acide sulfureux et une certaine quantité d'huile douce de vin. Pour le priver de ces substances qui l'altèrent, on le met dans un flacon, en contact avec $^1/_{15}$ de son poids de potasse caustique (1), et l'on agite de temps en temps le flacon. Au bout de deux ou trois jours, on y verse une quantité d'eau que l'on mêle par l'agitation, et après avoir laissé déposer l'éther, on le décante pour le distiller sur du chlorure de calcium, dans un appareil à bain-marie, semblable à celui que nous avons représenté pl. 3, fig. 46. Pour obtenir une condensation complète des vapeurs d'éther, on place le récipient C dans un mélange frigorifique. On a la précaution de laisser environ 500 grammes de liquide dans la cornue. Après cette rectification, l'éther est suffisamment pur pour les divers besoins de l'industrie, des laboratoires et même de la médecine.

Deuxième procédé.

Ce procédé, qui est aujourd'hui généralement usité dans les fabriques, est plus économique et plus manufacturier que le précédent. Avant d'entrer dans les détails de l'opération, nous décrirons l'appareil dont on se sert. Cet appareil se compose d'une grande cornue de verre tubulée A (pl. 14, fig. 258) que l'on place sur un bain de sable B. On adapte

(1) On remplace souvent la potasse caustique par un poids équivalent de chaux hydratée.

au col de cette cornue une allonge C dont l'extrémité libre communique avec un ballon D, dont le col est adapté au moyen d'un bouchon à un serpentin réfrigérant E ; au-dessous de ce serpentin, se trouve un grand flacon F destiné à recevoir le produit de la distillation. Ce flacon est ordinairement placé dans un vase contenant de l'eau froide ou un mélange frigorifique.

La tubulure de la cornue A est fermée par un bouchon percé de trois trous : le premier reçoit un thermomètre à mercure G dont le réservoir plonge dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool ; le deuxième, un tube en ∽ qui descend à quelques centimètres du fond de la cornue et qui est terminé par un entonnoir H ; le troisième, un tube J J, muni d'un robinet I communiquant avec un flacon K contenant de l'alcool à 90° centésimaux.

Pour commencer, on place la cornue dans le bain de sable ; on dispose ensuite les différentes parties de l'appareil comme l'indique la planche 14, fig. 258. Ces dispositions terminées, on mêle dans une terrine en grès 1400 grammes d'alcool à 90° centésimaux et 2000 grammes d'acide sulfurique à 66° Baumé : on verse peu à peu l'acide sur l'alcool, en agitant avec un gros tube de verre. Ce mélange, après son entier refroidissement, est introduit dans la cornue par l'entonnoir H. On chauffe ensuite le bain de sable. Lorsque le thermomètre marque 140° C., on ouvre le robinet I et on fait arriver dans le mélange d'alcool et d'acide contenu dans la cornue, un courant continu d'alcool du flacon supérieur K. On règle l'écoulement de telle manière que ce liquide remplace pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillé.

Pour que la transformation de l'alcool en éther soit aussi complète que possible, il est important de maintenir la température à + 140° C. Au-dessous et au-dessus de ce point, l'éthérisation se fait moins bien. Avec un peu de pratique et d'attention, il est possible d'obtenir une température constante, ce qui est facile au moyen du thermomètre qui plonge dans le mélange liquide. Dès que l'opération est convenablement réglée, il distille constamment un mélange de vapeur d'éther et d'eau qui vient se condenser dans le serpentin E et coule dans le flacon F. Pour que la condensation de ces vapeurs soit complète, on a soin de renouveler de temps en temps l'eau de la cuve du serpentin. Ce procédé a cela de particulier et d'avantageux que la production de l'éther est continue et que le même acide sulfurique peut servir presque indéfiniment : mais dans la pratique,

on arrête l'opération, lorsque cet acide a transformé en éther 35 à 40 fois son poids d'alcool ; si on dépassait ces limites, on obtiendrait un produit moins pur, car l'action prolongée de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool détermine, sous l'influence de la chaleur, la formation d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfovinique et d'acide sulfureux ; comme ces produits sont volatils, ils se mélangeraient à l'éther et le rendraient impur.

Lorsque l'opération a été conduite avec soin, le mélange d'éther et d'eau recueilli dans le flacon F correspond exactement au poids de l'alcool employé. On procède à la purification de l'éther ainsi obtenu par les moyens que nous avons décrits dans le premier procédé, à l'article *Rectification.*

Dans les laboratoires, lorsqu'on veut préparer une petite quantité d'éther, on procède comme il suit : on fait un mélange de 500 grammes d'alcool à 85° centésimaux et de 600 grammes d'acide sulfurique. Après qu'il est refroidi, on l'introduit dans une cornue de verre A (pl. 12, fig. 212) ; on place cette cornue sur un bain de sable et on y adapte une allonge B qui se rend dans un récipient C, plongé dans un vase contenant de l'eau froide. On chauffe le bain de sable. Lorsque le liquide entre en ébullition, l'éther se produit et vient se condenser dans le récipient C. On continue l'ébullition jusqu'à ce que le volume du produit distillé soit égal à la moitié de l'alcool employé. L'éther ainsi obtenu se trouve toujours mêlé avec les mêmes produits que celui obtenu par les procédés en grand. On le purifie par les mêmes moyens, puis on le distille au bain-marie.

La théorie de l'éthérification, c'est-à-dire de la transformation de l'alcool en éther, est encore très-imparfaitement connue, malgré les nombreuses recherches qui ont été faites dans cette direction. Les opinions des chimistes sont peu concordantes à cet égard. Cependant, ils admettent que ce n'est pas par la déshydratation de l'alcool que cette transformation s'opère, et plusieurs inclinent à croire que, dans cette circonstance, l'acide sulfurique n'exerce qu'une action de présence.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'éther *sulfurique* est un liquide transparent, incolore, très-fluide et très-volatil ; son odeur est suave et pénétrante, sa saveur âcre et brûlante Sa densité est de 0,7155 : il entre en ébullition à 36° centésimaux, et sa vapeur mêlée à l'air constitue un mélange explosif ; c'est pour cette raison qu'on doit éviter de transvaser ce liquide près d'un corps en ignition. L'oubli de cette précaution a souvent causé de graves accidents.

Le soufre et le phosphore se dissolvent dans l'éther sans altération ; il dissout également une petite quantité d'eau. L'alcool s'y dissout en toutes proportions ; les huiles fixes et essentielles, le camphre, les résines, un grand nombre de sels et d'acides organiques peuvent aussi s'y dissoudre.

L'action de l'éther sur l'économie animale est extrêmement remarquable : respiré en petite quantité, il produit l'ivresse ; lorsqu'il est absorbé en fortes proportions, il détermine une insensibilité complète. De là son emploi en médecine comme agent anesthésique énergique. Sa composition en poids est de :

Carbone	65.31
Hydrogène	13.33
Oxygène	21.36
	100.00

USAGES.

Les usages de l'éther sont nombreux. Il est fréquemment employé en médecine comme calmant, antispasmodique et anesthésique. Il sert en outre pour la préparation d'un grand nombre de produits pharmaceutiques ; il a été récemment proposé comme agent moteur pour des machines à vapeur spéciales.

SECTION DIXIÈME.

Ether azotique.

PRÉPARATION.

Ce procédé, dont nous empruntons la description à M. Regnault, permet, dit ce savant chimiste, de produire de l'éther azotique entièrement exempt d'acide azoteux On y parvient en chauffant doucement, dans une cornue, 1500 grammes d'un mélange de parties égales d'alcool à 88° centésimaux et d'acide azotique très-pur, ayant pour densité 1,4 (42° Baumé), auquel on ajoute 10 grammes d'*urée*. Le premier produit de la distillation se compose principalement d'alcool étendu d'eau, mais bientôt l'éther azotique distille lui-même, et, à la fin de l'opération, ce liquide forme une couche plus dense au fond du récipient. Pour séparer celui qui est dissous dans la liqueur alcoolique surnageante, on ajoute de l'eau et l'on agite ; on décante l'éther, on le lave avec une dissolution alcaline, puis avec de l'eau ; enfin on le distille sur du chlorure de calcium. On peut employer, pour la première et deuxième distillation, l'appareil représenté pl. 12,

fig. 208. Pendant toute la durée des distillations, on doit faire couler sur le récipient un filet d'eau froide. La petite quantité d'urée que l'on a ajoutée au mélange a pour but d'éviter la formation de l'acide azoteux, ou plutôt d'opérer la destruction de cet acide aussitôt qu'il se forme. L'urée se combine avec l'acide azotique et forme de l'azotate d'urée ; mais ce composé se détruit avec la plus grande facilité au contact de l'acide azoteux et les deux corps se changent en azote, en eau et en acide carbonique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'éther azotique ainsi obtenu est un liquide incolore, ayant une saveur légèrement sucrée : son odeur est douce et pénétrante ; sa densité est 1,112, il est par conséquent plus pesant que l'eau. Il bout à + 85°, ce qui le distingue de l'éther azoteux, dont le terme d'ébullition est à + 21° centésimaux.

SECTION ONZIÈME.

Ether azoteux.

PRÉPARATION.

Cet éther s'obtient par la réaction directe de l'acide azotique sur l'alcool. Dans les fabriques, on le prépare par deux procédés différents que nous allons décrire.

Premier procédé.

Avant d'entrer dans les détails de l'opération, nous décrirons l'appareil que l'on doit employer (pl. 14, fig. 259). Il se compose d'une grande cornue tubulée en verre A, placée dans un chaudière en fonte B, qui elle-même repose sur un fourneau C ; au col de la cornue on adapte une allonge D qui se rend dans un ballon tubulé E ; à la suite du ballon, on place quatre flacons de Woulf, FGHI ; ces flacons communiquent entre eux, et le premier avec le ballon par des tubes de Woulf LL, etc. On place des tubes de sûreté MM dans le flacon et le ballon, et l'on termine l'appareil par un bocal K qui contient de l'eau. Tous ces récipients sont placés dans des vases pour pouvoir les entourer d'un mélange frigorifique. L'appareil étant disposé de cette manière, on verse dans le ballon une petite quantité d'alcool pour que le tube de sûreté puisse y plonger, et l'on verse dans les flacons, à moitié de leur capacité, une dissolution concentrée de sel marin. On lute ensuite toutes les tubulures, puis on introduit dans la cornue un mélange de parties égales en poids d'alcool

à 92° centésimaux et d'acide azotique à 34° Baumé. La quantité de ce mélange doit être telle que la cornue ne soit qu'à moitié; puis, à l'aide de cordes, on assujettit la cornue dans la chaudière : on introduit dans celle-ci de l'eau; on place sous la chaudière des charbons incandescents. La liqueur entre en ébullition; c'est alors qu'on doit retirer le feu, décanter à l'aide d'un siphon l'eau chaude de la chaudière et la remplacer par de la froide; quelquefois l'action est tellement vive qu'on a de la peine à la tempérer, même en arrosant la cornue avec de l'eau froide. Il est convenable d'enlever le feu lorsqu'on voit apparaître des bulles dans l'intérieur de la cornue; car les gaz sont quelquefois si abondants, que les tubes ne pouvant plus fournir à leur dégagement, l'appareil vient à se briser. Quand l'effervescence est terminée, on chauffe la cornue et l'on arrête l'opération lorsque le liquide commence à distiller. Il faut, durant l'opération, placer autour des flacons de Woulf, un mélange de glace et de sel pilés. L'opération terminée, on délute l'appareil, on sépare, à l'aide d'un entonnoir, la dissolution saline de l'éther qui la surnage, et on réunit cet éther au liquide contenu dans le ballon. On introduit ces liqueurs dans une cornue munie d'une allonge et d'un ballon que l'on entoure d'un mélange frigorifique, puis on procède à la distillation, en ayant le soin de laisser dans la cornue environ 1/10 du liquide : le produit distillé, pour être pur et privé d'acide, n'a besoin que d'être mis en contact dans un flacon avec de la chaux en poudre, puis décanté et distillé de nouveau. On obtient par ce procédé 1/10 de la quantité du mélange.

Dans les fabriques, on modifie légèrement ce procédé, l'appareil employé est le même, seulement, au lieu de mettre dans les flacons de l'eau salée, on introduit dans chacun 4 décilitres d'alcool et dans la cornue 12 kilog. de mélange. Lorsque l'opération est terminée, on retire le liquide restant dans la cornue, en se servant d'un siphon, et l'on y verse un second mélange de 12 kilog.

On réunit le liquide contenu dans le ballon et les flacons, on sature par la potasse caustique, puis on rectifie en laissant un tiers de la liqueur dans la cornue.

Deuxième procédé.

On peut obtenir cet éther plus économiquement par le procédé suivant : à cet effet, on introduit dans un flacon 1 kilog. d'alcool à 85° centésimaux, puis on verse dessus, au moyen d'un entonnoir effilé, 1 kil.500 d'acide azotique à 4 équivalents d'eau. Comme la réaction qui se produit est extrêmement vive, on ne doit ajouter l'acide que par petites

portions à la fois; on place ensuite le flacon dans l'eau froide et on agite de temps à autre avec un tube de verre. Au bout de quelques jours, la réaction est terminée; le liquide forme deux couches distinctes : la couche supérieure renferme l'éther azoteux; on la décante avec soin, puis on l'agite dans un flacon avec un 1/10 de son volume d'une dissolution de potasse caustique à 10 Baumé. On laisse reposer quelques heures. L'éther plus léger surnage la dissolution de potasse : on le sépare par décantation, puis on le distille au bain-marie sur du chlorure de calcium anhydre, réduit en poudre. Il ne faut pas élever la température au-delà de + 60° C. et condenser exactement le produit de la distillation.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'éther azoteux est un liquide d'un blanc légèrement jaunâtre : son odeur est plus forte que celle de l'éther sulfurique. Sa densité est de 0,886; il entre en ébullition à + 21 centigrades. Il se dissout dans 48 parties d'eau, et la solution prend une odeur qui rappelle celle des pommes de reinette. L'alcool le dissout en toute proportion; il est composé de :

Carbone	32.35
Hydrogène	6.60
Azote	18.74
Oxygène	42.31
	100.00

USAGES.

Il est employé en médecine sous le nom d'éther *azotique* ou *nitrique*. Comme il est extrêmement volatil, on ne peut le conserver dans des flacons qu'après l'avoir mêlé avec de l'alcool. A l'état de pureté, la chaleur de la main suffit pour le faire entrer en ébullition.

SECTION DOUZIÈME.

Ether chlorhydrique.

PRÉPARATION.

Cet éther, que plusieurs chimistes considèrent comme un chlorure d'éthyle, se prépare dans les fabriques, par deux procédés que nous allons décrire.

Premier procédé.

L'appareil employé est représenté par la pl. 14, fig. 260.

Il consiste en une cornue tubulée A, placée dans un bain de sable B, à laquelle on adapte un tube de Welter, qui vient plonger dans un flacon C, à trois tubulures, ayant une capacité double de celle de la cornue. A la deuxième tubulure, on fixe un tube de sûreté D, et à la troisième est placé un tube recourbé E, qui vient plonger dans le fond d'une éprouvette F, entourée d'un mélange frigorique, et à celle-ci l'on adapte un tube effilé pour donner issue au gaz. L'appareil ainsi disposé, on introduit dans la cornue un mélange de parties égales en volume d'acide chlorhydrique à 25 Baumé et d'alcool à 0,95° C., ou en poids 300 grammes d'acide et 250 grammes d'alcool, et dans le flacon, la moitié de sa capacité d'eau. On lute toutes les jointures, et pour éviter les soubresauts, on introduit dans la cornue des fragments de verre, et après avoir entouré l'éprouvette du mélange frigorifique, on procède à la distillation.

La conduite du feu doit être telle que le dégagement des bulles ne soit ni trop lent ni trop rapide. Lorsque le mélange est en pleine ébullition, l'éther se forme; il se dégage de l'alcool et de l'acide qui entraînent avec eux de l'eau; et comme la température du flacon ne doit pas être supérieure à 25 ou 30 degrés, et qu'à cette température, l'alcool et l'acide ne peuvent se volatiliser, ils sont retenus par l'eau, tandis que l'éther se dégage sous forme de vapeur et vient se condenser dans l'éprouvette. L'opération est terminée lorsque le dégagement des bulles cesse : on retire le feu; et l'éther renfermé dans un flacon pèse 60 grammes. La manière dont le feu est dirigé dans cette opération est de la plus haute importance; s'il est trop faible, il ne se produit pas d'éther ; s'il est trop fort, il ne s'en produit que peu.

On modifie quelquefois ce procédé de la manière suivante : on introduit dans la cornue 60 parties de sel marin, 28 d'alcool à 90° centésimaux, et 6 parties d'acide sulfurique à 66 degrés. Pour la conduite de l'opération, on procède comme ci-dessus.

Deuxième procédé.

Par ce procédé, on fait passer à travers de l'alcool absolu maintenu à une basse température, un excès de gaz acide chlorhydrique. Lorsque la saturation est complète, on introduit le liquide dans une cornue tubulée, pl. 12, fig. 212, munie d'un ballon tubulé auquel on adapte un tube de Welter. On a soin de rafraîchir le ballon durant l'opération, que l'on arrête lorsque l'on a retiré les 5/6 du produit. L'éther distillé est ensuite saturé par la potasse caustique et distillé de nouveau; on en retire les 3/4, on rectifie encore

une fois, puis on le conserve dans des flacons bouchés à l'émeri.

On peut aussi employer, pour cette distillation, l'appareil que nous avons décrit pour le premier procédé, pl. 14, fig. 260. On introduit l'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique dans la cornue ; par l'application de la chaleur, l'éther chlorhydrique distille et passe à travers l'eau du flacon laveur, dont la température doit être maintenue à + 28° C. environ. En traversant l'eau de ce flacon, l'éther se dépouille d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'alcool ; il se rend ensuite dans l'éprouvette F entourée de glace, où il se condense. Pour l'avoir anhydre, on le distille au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 66 degrés.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'éther chlorhydrique est un liquide incolore, d'une odeur vive et pénétrante. Sa densité à 0 est 0,921. Il entre en ébullition à + 12,50, sous la pression atmosphérique. Il est beaucoup plus volatil que l'éther sulfurique. Si, dans son contact avec l'air, on en approche un corps en ignition, il s'enflamme, brûle avec une belle flamme verte, et il se dégage de l'acide chlorhydrique à l'état de vapeur.

La tendance de cet éther à se réduire en vapeur, est telle, qu'il est impossible de le conserver à l'état liquide, au-dessus de la température de 11° C., et pour s'en servir pour les usages de la pharmacie, on le mêle avec la moitié de son poids d'alcool à 0.85° centésimaux. Il est désigné alors sous le nom d'*éther chlorique alcoolisé.*

Cet éther à l'état gazeux est incolore ; son odeur et sa saveur sont les mêmes que celles de l'éther liquide ; à la température de 18° C., l'eau peut en dissoudre son volume.

USAGES.

L'éther chlorhydrique est employé en médecine : on s'en sert aussi pour quelques opérations de laboratoire. Pour l'usage médical, il est toujours préférable de se servir de celui préparé par le premier procédé.

SECTION TREIZIÈME.

Ether acétique.

PRÉPARATION.

Parmi les divers procédés en usage pour préparer cet éther, nous décrirons les deux suivants.

Premier procédé.

Ce procédé, dont on est redevable à Thénard, s'exécute de la manière suivante : dans une grande cornue tubulée A, pl. 12. fig. 208, munie d'une allonge D, communiquant avec un récipient E, on introduit un mélange de 10 kilogrammes d'alcool à 92 degrés, et de 6 kilogrammes d'acide acétique à 10° Baumé; on opère exactement le mélange de ces deux substances, et on y verse ensuite 1kil.700 d'acide sulfurique concentré. On procède alors à la distillation, en ayant la précaution de faire couler un courant d'eau froide sur le récipient E, pour faciliter la condensation des vapeurs. On arrête l'opération lorsqu'il ne reste plus que les deux tiers du produit. Le produit distillé est ensuite agité dans un flacon avec du carbonate de potasse qui sature l'acide acétique. Par le repos, il se forme deux couches, l'une supérieure, qui est l'éther pur, l'autre inférieure, qui tient en dissolution la potasse. On les sépare l'une de l'autre par la décantation, puis on rectifie l'éther dans le même appareil, et l'on arrête la distillation lorsque les trois quarts du produit ont passé dans le ballon; l'on obtient 10 kilogrammes d'éther.

L'acide sulfurique, dans cette opération, n'agit que par la grande affinité qu'il a pour l'eau : il s'empare de l'eau de l'acide acétique et de l'alcool, et les concentre.

Deuxième procédé.

Ce procédé est préférable au précédent : le même appareil peut être employé dans les deux cas. (Pl. 12, fig. 208.) On introduit dans la cornue 10 kilogrammes d'acétate de plomb que l'on concasse grossièrement. On verse par dessus un mélange préalablement refroidi, de 4 kilogrammes d'alcool à 92° C., et de 4 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés. On adapte à la cornue l'allonge et le récipient, puis l'on procède à la distillation, que l'on arrête lorsqu'on a retiré 8 kilog. d'éther. Pendant toute la durée de l'opération, on fait arriver un courant d'eau froide sur le récipient pour condenser complètement les vapeurs. Le produit de la distillation est agité dans un flacon avec du carbonate de soude desséché, réduit en poudre. Ce sel se combine avec la petite quantité d'acide acétique libre qui existe dans l'éther, auquel il enlève en même temps la plus grande partie de l'eau qui s'y trouve mélangée. Au bout de 24 heures, on décante le liquide surnageant, et après l'avoir mêlé avec 1/10 de son poids de chlorure de calcium anhydre, on le distille au bain-marie.

Ce mode d'opération donne un éther exempt d'alcool et d'une odeur plus suave que le précédent.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'éther acétique est un liquide très-mobile, transparent, incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur particulière. Il est sans action sur les couleurs de violette et de tournesol. Sa densité est de 0,907; il bout à + 74° C., il est très-inflammable et brûle avec une flamme allongée d'un blanc jaunâtre : les produits de cette combustion sont de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'eau. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; il est soluble dans sept fois son poids d'eau. Sa composition, d'après Thompson, est de :

Carbone	54.820
Hydrogène	8.755
Oxygène	36.425
	100.000

USAGES.

L'éther acétique est employé en médecine, particulièrement en frictions, dans certains paroxismes de goutte et de rhumatismes. Il entre dans la préparation du *savon acétique éthéré* et du *baume acétique camphré*. D'après M. Payen, il peut être employé avec avantage pour améliorer l'arôme des vinaigres de grains et de bois, et des alcools affinés.

Nota. Il existe encore un très-grand nombre d'éthers simples et composés, dont nous passerons sous silence les divers modes de préparations, parce que ces éthers sont très-rarement employés dans les arts. En général, on peut les obtenir par la réaction directe des acides sur l'alcool.

SECTION QUATORZIÈME.

Chloroforme.

Le chloroforme a été découvert en 1831 par Soubeiran, chimiste distingué, dont la science déplore la perte récente : il a été successivement examiné par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons Liebig et Dumas, qui en firent connaître la composition et les caractères chimiques. Mais la connaissance si importante des propriétés anes-

thétiques du chloroforme est plus récente : elle date seulement de quelques années, et c'est depuis cette époque que ce produit se prépare en grand.

PRÉPARATION.

Ce composé se forme dans plusieurs réactions chimiques, principalement lorsqu'on fait réagir l'hypochlorite de chaux sur de l'alcool. Le procédé le plus économique et le plus simple pour préparer ce produit est le suivant :

On introduit un mélange de 1 kilogramme d'hypochlorite de chaux (1) avec 3 litres d'eau et 160 grammes d'alcool à 90 degrés, dans une grande cornue tubulée A, pl. 14, fig. 261, disposée sur un bain de sable B. On y adapte un long tube en verre C, D, qui traverse un manchon en zinc E, F maintenu par des bouchons qui ferment hermétiquement. Ce manchon, qui sert de réfrigérent au tube CD, est constamment refroidi par un courant d'eau froide arrivant par le tube à entonnoir G, alimenté par le réservoir H. L'eau échauffée s'écoule par le tube I. Enfin, l'extrémité D du tube de verre CD plonge dans un flacon J placé dans un vase contenant un mélange frigorifique ou de l'eau froide.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe le bain de sable jusqu'à ce que le mélange qui est dans la cornue entre en ébullition. On ralentit alors l'action du feu, et on fait arriver un courant continuel d'eau très-froide dans le manchon E F, afin d'opérer la condensation des vapeurs. Le produit de la distillation s'écoule à mesure dans le flacon J ; lorsque l'on a retiré un litre environ de liquide aqueux, on arrête l'opération. On verse ce liquide dans un entonnoir de verre muni d'un robinet, pl. 14, fig. 262 ; le chloroforme ayant une densité plus grande que celle du liquide avec lequel il se trouve mélangé, se réunit au fond de l'entonnoir sous forme d'une couche huileuse, légèrement jaunâtre, que l'on sépare en ouvrant le robinet B. Pour le purifier, on le lave par décantation à l'eau distillée froide, puis on le distille au bain-marie sur du chlorure de calcium anhydre, réduit en poudre. On peut employer, pour cette deuxième distillation, l'appareil représenté pl. 3, fig. 46.

Si l'on a opéré avec soin, on doit retirer, des proportions employées, de 80 à 85 grammes de chloroforme rectifié.

Lorsqu'on veut obtenir de plus grandes quantités de chlo-

(1) L'hypochlorite de chaux n'est autre chose que le chlorure de chaux ordinaire du commerce. E. L.

roforme, on peut se servir d'un appareil distillatoire semblable à celui que nous avons représenté pl. 14, fig. 244. Dans ce cas, on met dans la cucurbite de l'alambic 100 litres d'eau, dans laquelle on a préalablement éteint 12 kilogrammes de chaux vive récemment préparée (1) : on délaie dans ce bain de chaux 12 kilogrammes d'hypochlorite de chaux du commerce à 90 ou 100 degrés. Cela fait, on ajoute au mélange, dont la température ne doit pas dépasser + 40° C., 3 kil. 800 d'alcool à 85° centésimaux.

Après avoir brassé le mélange pendant quelques minutes, on pose le chapiteau et on y adapte le tuyau qui communique avec le serpentin réfrigérant. On lute exactement et on allume le feu. Ordinairement, au bout d'une heure, la distillation commence ; on ouvre alors le robinet qui amène l'eau froide dans la cuve du serpentin ; on règle l'écoulement de manière que la quantité d'eau qui arrive dans cette cuve soit toujours suffisante pour produire une condensation exacte des vapeurs de chloroforme. Il est esentiel que la distillation se fasse aussi lentement que possible ; aussi est-il presque toujours utile de ralentir le feu et de continuer ainsi l'opération jusqu'à ce qu'on ait recueilli de 30 à 40 litres de produit. Comme dans le premier procédé, ce produit est un mélange de liquide aqueux et de chloroforme, celui-ci, étant plus dense, gagne peu à peu le fond du récipient ; on le sépare du liquide aqueux au moyen d'un entonnoir à robinet, pl. 14, fig. 262 ; on le lave ensuite par décantation avec de l'eau très-pure ; on le distille ensuite au bain-marie sur du chlorure de calcium anhydre ; l'appareil que nous avons représenté pl. 3, fig. 46, peut être employé avec beaucoup d'avantage pour cette distillation.

Dans quelques fabriques, on utilise, au profit d'opérations ultérieures, le liquide aqueux dont on a séparé le chloroforme.

Plusieurs chimistes pensent qu'on pourrait, pour la préparation en grand de ce produit, substituer avec avantage le chauffage à feu nu par le chauffage à la vapeur d'eau. Suivant M. Payen, on pourrait opérer la distillation du mélange dans un vase cylindrique en bois doublé de plomb : un tube au haut du vase conduirait le chloroforme dans un flacon intermédiaire ; un deuxième tube le dirigerait vers un serpentin de condensation bien refroidi.

(1) La capacité de la cucurbite doit être de 400 litres environ, car le mélange se boursouffle considérablement. E. L.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le chloroforme est un liquide incolore, d'une consistance huileuse, d'une odeur particulière; sa densité, à la température de + 17° C., est de 1491; il entre en ébullition à + 60,8 et donne une vapeur dont la densité est 4,8, l'air pesant 1. Le chloroforme est insoluble dans l'eau, mais l'alcool et l'éther le dissolvent facilement; l'eau le sépare de ses dissolutions. D'après M. Dumas, la composition du chloroforme est exprimée par les chiffres suivants :

Carbone	10,06
Hydrogène	0,84
Chlore	89,10
	100,00

En chimie, on désigne souvent le chloroforme sous le nom d'*éther methylchlorhydrique;* il tire ce nom de la propriété qu'il possède de se dédoubler, lorsqu'on le met en contact avec une dissolution alcoolique de potasse ; il donne du chlorure de potassium et du formiate de potasse.

USAGES.

Le chloroforme n'a reçu, jusqu'à présent, aucune application utile aux arts; mais depuis les remarquables expériences de M. Flourens, qui, le premier, a reconnu les puissants effets anesthésiques de ce nouvel agent, on en fait une consommation considérable dans les hôpitaux pour rendre insensibles les personnes qui doivent subir des amputations. C'est un résultat bien précieux pour la science de pouvoir, par ses découvertes, contribuer au soulagement des maux de l'humanité et d'enlever à certaines opérations chirurgicales ce qu'elles ont de plus douloureux.

SECTION QUINZIÈME.

Caoutchouc.

Le caoutchouc est le suc lactescent de certains végétaux qui croissent dans l'Amérique du sud, dans les Indes orientales et en Afrique. Les arbres qui le produisent sont le *siphonia cahucha* et le *ficus elastica*. Le premier est très-répandu dans l'Amérique méridionale et dans les Guyanes française et hollandaise; il donne le caoutchouc le plus estimé. Le *ficus elastica* abonde en Asie, notamment dans le

pays d'Assam. De même que le *siphonia*, il fournit un produit très-apprécié.

Le caoutchouc existe encore tout élaboré dans le suc d'un grand nombre de végétaux, parmi lesquels nous citerons l'*hevea gummifera* de Madagascar, et le *willughbeia edulis* de l'Inde orientale.

EXTRACTION.

Le mode d'extraction est identique à celui que l'on emploie pour les diverses térébenthines du commerce. On pratique, à l'aide d'un instrument tranchant, des incisions dans l'écorce des arbres, par lesquelles le suc laiteux en découle : on le recueille ordinairement dans des vases très-propres placés au pied de l'arbre ; d'autres fois, on le reçoit sur des moules en terre friable ayant les formes de bouteilles, qu'on expose ensuite au soleil ou à un feu léger de branchages. Par la chaleur, le liquide aqueux se dégage et le caoutchouc se dépose et se concrète à la surface des moules : on renouvelle ainsi les couches de suc laiteux qu'on dessèche à chaque fois. Lorsque le caoutchouc a acquis une épaisseur d'un demi-centimètre, on plonge les moules dans de l'eau froide. Après une immersion de quelques heures, la terre se trouve complètement détrempée, ce qui permet de l'extraire par le goulot qui termine l'enveloppe en caoutchouc. Ce mode de moulage offre un moyen économique d'obtenir le caoutchouc solidifié sous des formes très-diverses, puisqu'il suffit de donner aux moules en terre la forme approximative des objets qu'on veut reproduire.

On remarque que le caoutchouc qui est importé en Europe a une couleur brune, qui n'est pas la couleur normale de ce produit. Cette coloration est due soit à l'introduction de matières étrangères, soit au mode de dessiccation employé dans les pays de production ; car, lorsqu'on opère la dessiccation du suc laiteux avec les soins convenables, on obtient un produit blanc ou n'ayant qu'une légère nuance jaune. Disons, en passant, que le suc laiteux, tel que le fournit la plante, renferme environ 30 pour 100 de caoutchouc et 70 de sève et d'eau de végétation.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le caoutchouc pur est solide, incolore ; sa densité est de 0,925 ; le froid le rend dur et peu flexible, mais il reprend ses propriétés primitives lorsqu'on élève sa température à 25 ou 30° C. : il est alors très-souple et très-flexible. Chauffé à + 140 à + 145° C., il forme un liquide visqueux qui ad-



hère fortement aux corps avec lesquels on le met en contact.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; si le contact avec ces liquides est suffisamment prolongé, il s'en imprègne, augmente de volume, mais ne s'y dissout pas. Il se dissout au contraire dans l'éther, l'essence de térébenthine rectifiée, le sulfure de carbone et plusieurs hydrocarbures liquides (1). En appliquant ces dissolutions chaudes sur des tissus, on les rend imperméables.

L'acide chlorhydrique, le chlore liquide et gazeux, l'ammoniaque et les solutions alcalines, n'ont pas d'action bien sensible sur le caoutchouc; il en est de même de la plupart des acides faibles; mais les acides puissants, tels que l'acide sulfurique et l'acide azotique concentrés, l'attaquent rapidement, surtout sous l'influence de la chaleur. Complètement pur, le caoutchouc renferme, d'après l'analyse qui en a été faite par Faraday :

Carbone..	87.20
Hydrogène.	12.80
	100.00

Les diverses variétés de caoutchouc du commerce ont sensiblement les mêmes propriétés et la même composition que le caoutchouc à l'état de pureté.

SULFURATION OU VULCANISATION DU CAOUTCHOUC.

Le caoutchouc, dans son état normal, est peu propre aux applications industrielles fondées sur l'emploi du caoutchouc vulcanisé : le froid le rend dur et lui enlève son élasticité : une température au-dessus de + 30° C. le rend adhésif et poisseux. Depuis longtemps, mais sans beaucoup de succès, les chimistes avaient cherché les moyens d'obvier à ces graves inconvénients, lorsqu'en 1843, M. Hancoch annonça que le caoutchouc chauffé dans du soufre en fusion, éprouve des modifications remarquables dans la plupart de ses propriétés. Combiné en certaines proportions avec ce corps, il conserve sa souplesse et son élasticité, même au-dessous de 0, et il peut être exposé aux températures interm-

(1) D'après M. Payen, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone et autres dissolvants, s'insinuent rapidement dans les pores du caoutchouc, le gonflent beaucoup et semblent le dissoudre; mais la dissolution n'est que partielle; la portion dissoute reste interposée dans la partie fortement gonflée qui résiste, et quoique très-facile à désaggréger alors, conserve les formes primitives amplifiées.

diaires de 0 à + 100° C., sans se ramollir et devenir adhésif. Parmi les divers procédés qui ont été successivement indiqués pour la sulfuration du caoutchouc, nous décrirons les trois suivants. Les personnes qui voudront des détails plus complets sur cette opération, pourront se les procurer dans l'excellent Manuel du *Fabricant d'objets en caoutchouc*, par M. Paulin Désormeaux. Cet ouvrage se trouve à la ***Librairie encyclopédique de Roret***, rue Hautefeuille, 12, à Paris.

Premier procédé.

On fait fondre dans une chaudière une certaine quantité de soufre, puis on y plonge le caoutchouc roulé en feuilles, ou ayant reçu préalablement les formes voulues : on l'y laisse jusqu'à ce que le soufre l'ait entièrement pénétré. Si la température est de 120 à 140° centigrades, la sulfuration s'effectue rapidement, mais l'expérience seule peut servir de guide à cet égard. L'opération est terminée lorsque le caoutchouc a perdu la propriété de se souder avec lui-même : on le retire alors du bain, car en l'y laissant séjourner plus long-temps, il deviendrait dur et cassant et serait impropre aux emplois auxquels on le destine.

Par cette opération, le caoutchouc absorbe de 12 à 15 pour 100 de son poids de soufre; mais il ne contient, en combinaison, que 1 à 2/100 de ce corps.

Deuxième procédé.

Par ce procédé, on opère la sulfuration du caoutchouc au moyen d'un mélange de sulfure de carbone et de protochlorure de soufre. A cet effet, on prend 40 parties de sulfure de carbone et on y ajoute 1 partie de protochlorure de soufre aussi neutre que possible. On plonge alors le caoutchouc en feuilles ou sous toute autre forme dans ce mélange et on l'y laisse pendant quelques minutes. L'expérience démontre qu'une immersion de 3 minutes est, en général, suffisante pour opérer la sulfuration d'une feuille de 5 millimètres d'épaisseur.

Lorsque le caoutchouc a une épaisseur supérieure à 5 millimètres (ce qui est rare pour les appilcations usuelles), on diminue la proportion du protochlorure de soufre et on augmente de quelques minutes la durée de l'immersion : cette modification, dans les proportions respectives des substances, a été reconnue nécessaire pour que le mélange liquide puisse pénétrer également la masse de caoutchouc. Quelle que soit d'ailleurs, la manière dont on opère, aussitôt que la sulfuration est achevée, on retire les objets de la solution, et on les

lave dans l'eau; on décompose ainsi la portion de chlorure non combinée.

On connait encore plusieurs procédés de sulfuration du caoutchouc par voie humide. Suivant M. Gérard, on obtient de très-bons résultats en chauffant le caoutchouc en vase clos alors dans une solution de polysulfure de potassium marquant 25° à l'aréomètre de Baumé. Pour que la sulfuration soit exacte, on doit prolonger l'immersion pendant 3 heures environ, en maintenant le bain à une température de + 135 à 140° centésimaux. Le caoutchouc est ensuite retiré de la solution et soumis à des lavages dans une dissolution de carbonate de soude à 5 degrés. On termine par un ou plusieurs lavages à l'eau pure.

Ce procédé est simple, économique, et ne laisse jamais un excès de soufre dans le caoutchouc.

Troisième procédé.

Ce procédé, dont l'initiative appartient à MM. Gérard et Aubert, est aujourd'hui appliqué en grand pour la préparation d'un caoutchouc auquel ils ont donné le nom de *caoutchouc sulfuré alcalin*, que l'on obtient de la manière suivante : on saupoudre avec un mélange de 3 parties de soufre en poudre et 32 de chaux hydratée, 65 parties de caoutchouc divisé en lames minces : on passe successivement ce mélange entre des cylindres écraseurs en fonte, chauffés intérieurement par un courant de vapeur. On reconnait que l'incorporation des matières est complète, lorsque la masse est devenue parfaitement homogène et qu'elle présente une teinte uniforme dans toutes ses parties. Cette pâte est employée pour la préparation d'un grand nombre d'objets de physique, de chimie et d'application manuelle, tels que tubes, rondelles, lanières, chaussures, tampons, etc. Comme la confection de ces objets exige des machines très-compliquées, nous nous dispenserons d'entrer dans les détails. Nous dirons seulement que l'on procède à leur sulfuration ou vulcanisation, en les tenant exposés pendant quelques heures à l'action de la vapeur d'eau produite sous une pression de 4 atmosphères environ. On dispose les objets dans un vaste cylindre en tôle épaisse, dont on ferme l'ouverture avec un obturateur avant d'y introduire la vapeur.

Pour les diverses applications du caoutchouc ordinaire et du caoutchouc vulcanisé, on peut consulter avec fruit l'ouvrage que nous avons précédemment indiqué.

GUTTA-PERCHA.

Cette substance, récemment importée en Europe, est remarquable par les nombreuses analogies qu'elle présente avec le caoutchouc : elle se distingue cependant du caoutchouc par plusieurs propriétés qui lui sont propres, notamment par une moins grande élasticité.

On a émis une foule d'opinions contradictoires sur l'origine de cette substance, lors de son apparition dans le commerce. Aujourd'hui, on sait qu'elle est produite par le suc laiteux d'un arbre très-commun dans différents points de l'île de Singapore, dans les forêts de Lahore, à Bornéo et dans plusieurs contrées des régions équatoriales. Cet arbre, que les naturalistes ont désigné sous le nom de *isonandra percha*, atteint des dimensions considérables. Pour en extraire la gutta-percha, on y pratique des incisions longitudinales et on recueille le suc émulsif et laiteux qui s'en écoule : on applique ensuite ce suc sur des moules de terre, comme nous l'avons indiqué pour le caoutchouc, et on fait sécher à l'air ou à un feu léger. Par l'évaporation du liquide aqueux, la gutta-percha se dépose sur les moules; on répète les immersions et les dessiccations jusqu'à ce que cette substance ait acquis une épaisseur convenable; on brise alors les moules, et on fait sortir la terre par une ouverture partiquée sur l'enveloppe en gutta-percha.

La gutta-percha, convenablement purifiée, est une matière d'un blanc grisâtre; elle a une odeur particulière qui se rapproche de celle du cuir. A la température ordinaire, elle est solide, souple, mais peu élastique. A la température de + 100 à + 110° C., elle éprouve une espèce de fusion pâteuse, mais, par le refroidissement, elle reprend ses propriétés primitives.

De même que le caoutchouc, cette substance est insoluble dans l'eau, les dissolutions alcalines et les acides affaiblis. L'alcool et l'éther ont peu d'action sur la gutta-percha. A chaud, elle se dissout en proportion notable dans la benzine et l'essence de térébenthine parfaitement rectifiée. Mais son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

USAGES.

Les applications de la gutta-percha sont aussi variées et presque aussi importantes que celles du caoutchouc. Il nous serait impossible d'en énumérer tous les usages qui s'étendent chaque jour davantage : nous nous bornerons à dire qu'on s'en sert avec succès dans les fabriques de produits

chimiques, pour doubler les vases destinés à recevoir des solutions acides et alcalines.

SECTION SEIZIÈME.

Camphre.

Les chimistes classent les différentes espèces de camphres parmi les essences oxygénées. Ces composés sont neutres, odorants et parfaitement incolores à l'état de pureté. Nous ne nous occuperons ici que du camphre du Japon et du camphre de Bornéo, qui sont les espèces commerciales les plus estimées.

CAMPHRE DU JAPON.

On l'extrait des racines et du bois de différentes plantes de la famille des laurinées, notamment du *laurus camphora* ou camphrier du Japon. La manière de procéder est fort simple. Quand la plante est arrivée à maturité, on la coupe en petits morceaux et on la distille avec de l'eau dans de grandes chaudières de fer surmontées de chapiteaux garnis de paille et communiquant avec un vaste récipient. Par l'application de la chaleur, le camphre se volatilise avec la vapeur d'eau et vient se condenser sur la paille ou dans le récipient. Ainsi obtenu, il est sous forme de petits cristaux grisâtres; on le désigne sous le nom de *camphre brut*. Pour l'avoir en belles masses incolores, on lui fait subir une seconde distillation connue sous le nom de purification. On procède à cette opération de la manière suivante : on mêle le camphre brut avec 3 pour 100 de son poids d'un mélange formé de 2 parties de chaux vive en poudre et de 1 partie de charbon végétal également en poudre. Ce mélange est introduit dans des ballons de verre à fond plat que l'on remplit au tiers et que l'on bouche imparfaitement. Ces vases sont ensuite placés dans un bain de sable où on les enterre jusqu'à la naissance du col. On les dispose ordinairement sur deux rangs au nombre de 50 ou 60, dans une galère semblable à celle que l'on emploie pour la sublimation du chlorhydrate d'ammoniaque, et l'opération se conduit de la même manière. Seulement, lorsque le camphre est entièrement fondu, on découvre les ballons et on dirige le feu de manière que la sublimation ne soit ni trop lente, ni trop rapide. La durée de l'opération varie de 10 à 12 heures; quand elle est terminée, on laisse refroidir les vases que l'on brise pour en

retirer le camphre, qui se trouve solidifié à la partie supérieure des vases.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le camphre purifié est solide, incolore, transparent, ordinairement en pains concaves d'un côté et convexes de l'autre. Son odeur est pénétrante et aromatique; sa saveur est âcre et particulière. Sa densité est de 0,986, par conséquent un peu moindre que celle de l'eau. Il entre en fusion à la température de + 175° C., et en ébullition à celle de + 205° à + 210° C.

Le camphre s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche fuligineuse et ne laisse aucun résidu quand il est pur. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré en dissolvent une proportion considérable. L'eau le précipite de ses dissolutions sans altération. Il forme avec les acides chlorhydrique et azotique des combinaisons liquides dont la plus importante est l'acide camphorique.

CAMPHRE DE BORNÉO.

Chimiquement, ce camphre ne diffère du camphre du Japon que parce qu'il contient une plus grande proportion d'hydrogène. On l'extrait du *dryobalanops camphora*, arbre très-répandu dans certaines contrées de l'Inde. Ce camphre se récolte ordinairement dans l'écorce de l'arbre où il se trouve en petits cristaux diaphanes et incolores. On peut purifier ces cristaux par sublimation en opérant comme nous l'avons indiqué pour le camphre du Japon.

Lorsqu'il est convenablement purifié, ce camphre a sensiblement les mêmes propriétés chimiques du camphre du Japon; mais le dernier est plus estimé et on le préfère généralement pour l'usage médical.

Le camphre existe dans beaucoup de végétaux indigènes où il se trouve ordinairement combiné avec des huiles volatiles. On l'en extrait rarement, car ce produit est élaboré plus abondamment par les végétaux des contrées équatoriales.

USAGES.

Le camphre est employé dans quelques préparations pharmaceutiques. A l'état solide, ou en dissolution dans l'alcool, l'éther et les huiles, il constitue la base de la plupart des formules curatives du système de Raspail.

CHAPITRE V.

ACIDES GRAS, SAVONS, COLLE-FORTE, GÉLATINE, ACIDE CYANHYDRIQUE, SELS AMMONIACAUX.

Nous diviserons ce chapitre en six sections :

La première renfermera les acides gras obtenus par la saponification calcaire et sulfurique.

La deuxième, les savons blancs, marbrés et d'acide oléique.

La troisième, la colle-forte et la gélatine alimentaire.

La quatrième, l'acide cyanhydrique ou *prussique*.

La cinquième, les cyanures simples et composés.

La sixième, les sels ammoniacaux.

SECTION PREMIÈRE.

Fabrication industrielle des acides gras.

ACIDE STÉARIQUE (1).

Cet acide est l'un des principes immédiats les plus importants des corps gras. Dans les arts, on l'obtient par deux procédés : le premier, qui est le plus ancien et le plus généralement usité, est fondé sur la saponification des graisses animales par la chaux ; dans le second, on opère la saponification des matières grasses par l'acide sulfurique. Ce procédé, qui est d'origine anglaise, est aujourd'hui très-employé en France. Il permet d'extraire l'acide stéarique des graisses les plus communes, avantage que l'on ne peut réaliser avec le premier procédé qui exige toujours l'emploi de suifs blancs de bonne qualité.

PREMIER PROCÉDÉ.

SAPONIFICATION PAR LA CHAUX.

La fabrication de l'acide stéarique par ce procédé, exige huit opérations distinctes :

1° La fonte des suifs ;

2° La transformation du suif fondu en savon calcaire ;

(1) L'acide stéarique, obtenu industriellement, renferme toujours une certaine quantité d'acide margarique.

Digitized by Google

3° La décomposition de ce savon par l'acide sulfurique étendu;
4° Le lavage des acides gras;
5° La cristallisation de ces acides;
6° La pression des acides cristallisés pour en éliminer l'acide oléique;
7° L'épuration de la stéarine;
8° Le moulage.

Nous décrirons chacune de ces opérations dans l'ordre qui vient d'être indiqué.

1. FONTE DES SUIFS.

Les suifs fondus qu'on trouve dans le commerce ne présentent pas toujours les garanties de pureté qu'on recherche dans ces produits. Nous pensons que, dans son intérêt bien compris, le fabricant de stéarine devrait n'employer que des *suifs en branches*, dont il ferait opérer la fonte sous ses yeux. Dès lors, il n'y aurait plus d'incertitude sur l'identité des produits, plus de fraude possible, plus de mélange des diverses espèces de suifs, et par conséquent, plus de régularité dans la fabrication.

Parmi les procédés en usage pour l'extraction des suifs des tissus adipeux des divers animaux, tels que bœufs, vaches et moutons, le meilleur nous paraît, sans contredit, basé sur l'emploi de la vapeur d'eau. Ce nouveau procédé offre l'avantage très-grand d'extraire plus complètement le suif des membranes qui le renferment, de l'avoir plus blanc, moins odorant et moins susceptible d'altération que lorsqu'on l'obtient par la fonte à feu nu. Voici la description de l'appareil, d'ailleurs fort simple, que nous employons depuis plusieurs années pour cette opération.

FONTE DES SUIFS PAR LA VAPEUR D'EAU.

La planche 14, fig. 263, présente une coupe de l'appareil.

AA, générateur en fer battu pour produire la vapeur;
B, foyer muni d'une grille en fonte;
C, registre;
D, cheminée;
E, tuyau communiquant avec une pompe alimentaire destinée à remplacer l'évaporation de la chaudière;
F, flotteur du niveau de l'eau;
G, trou d'homme par lequel un ouvrier peut s'introduire dans le générateur pour les nettoyages; il est fermé par un

obturateur sur lequel est adaptée une soupape de sureté H, destinée à laisser échapper l'excès de pression;

I, dôme surmontant le générateur et servant de réservoir de vapeur;

J J, tuyau général de prise de vapeur venant du générateur, aboutissant aux tuyaux K K, par lesquels la vapeur arrive dans le fond des cuves L M;

L, cuve en sapin du Nord, sans nœuds, d'une contenance de 18 à 20 hectolitres; cette capacité est suffisante pour opérer la fonte de 1,000 kilog. de *suif en branches;*

N, robinet de vidange de la cuve;

M, cuve doublée en plomb, dans laquelle on traite, par l'acide sulfurique étendu, les résidus membraneux de la première cuve L, afin d'en extraire la petite quantité de suif qu'ils renferment. Elle est munie d'un robinet de vidange O.

Avant de fondre le suif, on le divise autant que possible, soit en le battant fortement sous des pilons, soit en le coupant en tranches minces, à l'aide de hachettes bien acérées, soit enfin, et ce dernier moyen nous paraît plus expéditif et plus manufacturier, en le divisant entre deux cylindres en fonte armés de pointes et tournant en sens inverse. Cette nouvelle machine, que nous avons vu fonctionner dans plusieurs *stéarineries* de Londres, est encore peu connue en France, c'est pourquoi nous la signalons à nos industriels, persuadé que son emploi pourra leur rendre plus facile et moins coûteux le travail préliminaire de la division *des suifs en branches* destinés à la fonte. Cette opération a uniquement pour objet d'ouvrir les cellules adipeuses dans lesquelles le suif se trouve renfermé, ce qui en rend l'extraction plus facile et plus prompte lorsqu'il se trouve en contact avec la vapeur.

Bien que l'opération que nous allons indiquer ne soit pas indispensable, nous avons reconnu, par de nombreuses expériences comparatives, que lorsque le suif divisé était soumis à plusieurs lavages successifs à l'eau froide, afin d'en enlever les parties colorantes, nous avons reconnu, disons-nous, qu'il était beaucoup plus blanc et beaucoup plus complètement débarrassé de toute odeur étrangère que lorsqu'il était fondu sans avoir subi ces lavages. Nous avons surtout employé ce moyen avec succès pour la préparation des suifs destinés à la fabrication des savons blancs de toilette.

Soit que l'on suive l'un ou l'autre de ces moyens, le suif divisé doit être soumis dans un bref délai à la fonte, car sous l'influence des matières azotées et putrescibles qu'il renferme, il subirait une altération d'autant plus prompte que

la température serait plus élevée. Voici comment on procède à cette opération (1) :

On chauffe d'abord l'eau du générateur; lorsque la vapeur a atteint une tension de deux atmosphères, on l'introduit dans la cuve L, en ouvrant le robinet P placé sur le tuyau J J. Cette cuve est emplie, à peu près aux deux tiers, de suif en branches bien divisé. On chauffe très-modérément : la chaleur produite par la condensation de la vapeur dilate le suif, le fluidifie et détermine la rupture des cellules adipeuses qui le renferment. Alors, au moyen d'une cuillère, on retire le suif au fur et à mesure que la fonte s'opère, puis on le verse sur un tamis de crin placé au-dessus d'un grand cuvier en bois blanc où il dépose quelques impuretés et l'eau qu'il peut contenir. De ce cuvier on le décante dans un autre, et lorsqu'il commence à se figer, on le verse dans des futailles en bois blanc où on le conserve pour l'usage. On continue à introduire la vapeur dans la cuve jusqu'à ce que le suif soit entièrement fondu. La durée moyenne de la fonte de 1,000 kilog. de suif en branches, varie de 6 à 8 heures.

Nous allons dire maintenant comment on procède pour retirer les dernières portions de suif contenues dans les résidus membraneux qui restent au fond de la cuve.

On commence premièrement par arrêter l'introduction de la vapeur dans la cuve, et après avoir laissé refroidir le mélange pendant quelques heures, on soutire à l'aide du robinet de vidange N placé au niveau du fond de cette cuve, toute l'eau provenant de la condensation de la vapeur qui s'y trouve réunie. Cela étant fait, on peut extraire le suif que renferment ces résidus de deux manières différentes :

Premièrement, en introduisant ces résidus encore chauds dans des vases cylindriques en forte tôle, dont le fond et les parois latérales sont percés de trous de 1 à 2 millimètres de diamètre. Ces vases sont ensuite placés sur le plateau d'une forte presse à vis en fer, et après avoir recouvert chacun de ces vases d'un cylindre en bois dur qui remplit très-exactement son orifice, on exerce sur les résidus une pression lente, mais très-énergique, qui en expulse la plus grande partie du suif, qui s'écoule par les petits trous dont ces vases sont perforés. Pour purifier ce suif, on le fond dans l'eau bouillante et on le passe à travers un tamis de crin, qui retient les corps étrangers. Par le refroidissement, le suif se

(1) Si, par une circonstance imprévue, on était obligé de différer pendant plusieurs jours la fonte du suif, on préviendrait son altération en l'immergeant dans une dissolution d'acide sulfureux. E. L.

prend en masse et l'eau occupe le fond du vase. Ce suif, quoique moins blanc que le premier, est cependant de très-bonne qualité.

Après la pression, il reste dans chaque cylindre un pain solide formé de muscles, de sang coagulé, et de 15 à 30 pour 100 de suif interposé qu'on ne peut en extraire que très-difficilement et très-imparfaitement, même par la pression la plus forte; on en retire quelquefois une petite quantité de suif brun en les exposant à une chaleur au-dessus de 100 degrés; mais ce suif, fort altéré, compense difficilement les frais que cette opération, d'ailleurs peu usitée, nécessite. Aussi ces résidus sont-ils livrés au commerce sous leur forme primitive, où ils sont connus sous le nom de *cretons*; ils sont ordinairement destinés à la nourriture des chiens.

L'autre procédé, qui nous paraît à la fois plus rationnel et plus économique, en ce qu'il n'occasionne aucune perte de suif, consiste à traiter les résidus, par une certaine quantité d'eau acidulée par l'acide sulfurique. A cet effet, on transvase les résidus de la cuve L dans la seconde cuve M, doublée en plomb. Pour le traitement des résidus fournis par la fonte de 1,000 kilog. de suif en branches, on emploie 200 litres d'eau environ, à laquelle on a mêlé 6 kilog. d'acide sulfurique à 66 degrés. Tout étant ainsi disposé, on introduit la vapeur dans la cuve, et on fait bouillir le mélange pendant quelques heures. Sous l'influence de la chaleur et de l'acide, les tissus adipeux sont attaqués et dissous, et abandonnent jusqu'aux dernières parties de suif; celui-ci, devenu libre, vient occuper la partie supérieure du liquide acide.

Lorsque la réaction est complètement opérée, on arrête l'arrivée de la vapeur dans la cuve et on y verse quelques hectolitres d'eau froide ou chaude. Pour faciliter la séparation du sédiment, on agite le mélange pendant quelques minutes. Par le refroidissement, le suif se fige à la surface du liquide; on l'enlève et on lui fait subir plusieurs lavages à l'eau chaude pour le blanchir et lui enlever les faibles portions d'acide sulfurique qu'il peut encore contenir. Après les lavages et pendant que le suif est encore chaud, on le passe à travers un tamis de crin posé sur un cuvier en bois blanc où il se prend en masse par le refroidissement. Ce dernier procédé donne un suif presque aussi blanc que celui qu'on retire directement de la fonte du suif en branches.

En résumé, en opérant d'après les procédés que nous venons de décrire, c'est-à-dire en fondant d'abord le suif par la vapeur, et traitant ensuite les membranes adipeuses qui

proviennent de cette opération par l'acide sulfurique étendu d'eau, 1000 kilog. de suif en branches de bonne qualité donnent en moyenne de 890 à 910 kilog. de suif fondu très-pur et très-blanc; soit un produit de 89 à 91 pour 100.

Il suffit d'avoir quelques connaissances sur cette matière pour apprécier tous les avantages que ce mode d'opérer procure. En effet, la fonte du suif, dans des chaudières à feu nu, donne un rendement qui excède rarement 82 pour 100, et le suif qui en résulte est ordinairement très-odorant et d'un blanc roux. Par l'emploi de la vapeur, on évite tous ces inconvénients, et le suif est toujours sans altération et possède toutes les qualités qui lui sont propres.

Ce procédé s'applique avec les mêmes avantages à la fonte de toutes les espèces de suifs et graisses animales.

Les suifs ainsi obtenus sont les meilleurs qu'on puisse employer pour la fabrication de l'acide stéarique. Dans les fabriques, on donne toujours la préférence aux suifs de bœufs et de moutons, parce qu'ils renferment plus d'acides solides que ceux des autres animaux.

FABRICATION DE L'ACIDE STÉARIQUE.

2. SAPONIFICATION.

Cette opération, qui est la plus importante, a pour but de déterminer la combinaison des acides gras avec la chaux et mettre la glycérine en liberté.

La manière de procéder est la suivante : dans une cuve en bois blanc légèrement conique C, pl. 13, fig. 230, de la contenance de 40 hectolitres, on introduit 1000 kilog. de suif blanc avec 1000 litres d'eau bien limpide. Cela fait, on ouvre le robinet F et la vapeur produite dans le générateur A A, arrive par le tuyau B dans le fond de la cuve C. Quand l'eau est en ébullition, on projette peu à peu sur le suif fondu une bouillie de chaux formée de 150 kilog. de chaux grasse nouvellement calcinée et aussi pure que possible, bien délayée dans 5 à 600 litres d'eau.

Au commencement de l'opération, le mélange se lie et devient visqueux; mais au bout d'une heure ou deux d'ébullition, le savon formé commence à se grainer. Alors on agite vigoureusement soit à l'aide de râbles, soit au moyen d'un agitateur placé dans la cuve. L'agitation est une condition essentielle pour déterminer une combinaison exacte entre les acides gras et la chaux.

Par l'ébullition, le mélange se dilate considérablement et se couvre d'une écume abondante, mais quand le grain du

savon est bien formé, l'écume disparait et le savon se précipite en masses dures et translucides; à ce moment, on couvre la cuve et on continue à faire bouillir encore quelques heures pour achever la saponification du suif. La durée moyenne de l'opération est de 7 à 8 heures. Quand elle est terminée, on intercepte la vapeur; au bout de quelques heures, on fait écouler les eaux glycérineuses en ouvrant le robinet de vidange G placé au niveau du fond de la cuve. Ces eaux sont limpides et complètement incolores. Depuis quelques années, on les utilise pour en extraire la glycérine qu'elles contiennent.

3. DÉCOMPOSITION.

Le savon calcaire obtenu comme il vient d'être dit, est réduit en poudre grossière, décomposé par l'acide sulfurique dans une cuve doublée en plomb, semblable à la cuve à saponification pour la forme et la capacité et chauffée comme celle-ci à la vapeur.

En admettant qu'on ait employé 150 kilog. de chaux vive pour la saponification des 1000 kilog. de suif que nous avons pris pour base de notre opération, il faut 300 kilog. d'acide sulfurique à 66 degrés pour décomposer complètement le savon obtenu : mais comme cet acide est trop concentré, on le ramène à 35 degrés environ par l'addition d'une suffisante quantité d'eau. Dans un travail continu, on peut remplacer pour cet objet l'eau pure par les eaux acides qui proviennent du lavage des acides gras après la décomposition. L'emploi de ces eaux permet de réaliser une économie d'environ 50 kilog. d'acide concentré : car à leur défaut, il faudrait, comme nous l'avons dit, employer 300 kilog. d'acide concentré, c'est-à-dire deux fois le poids de la chaux qui a servi à la saponification du suif.

L'acide étant ramené à 35 degrés environ, on le verse dans la cuve, dans laquelle on a déjà introduit le savon calcaire. Tout étant ainsi disposé, on fait arriver la vapeur dans la cuve : sous l'influence de la chaleur, la décomposition s'opère. L'acide se combine avec la base du savon calcaire pour former du sulfate de chaux qui se précipite; les acides gras mis en liberté viennent surnager à la surface du liquide. Mais pour que la réaction soit complète, on doit agiter le mélange et le faire bouillir l'espace de trois ou quatre heures. On reconnait que la décomposition est opérée lorsqu'il ne reste plus aucun fragment de savon au fond de la cuve et que le sédiment qu'on en retire présente l'apparence d'une poudre impalpable d'un blanc mat sans mélange de parties

grasses. On ajoute alors les acides gras qu'on a retirés du lavage des marcs de chaux acides, provenant d'une décomposition antérieure (1).

Après l'introduction de ces résidus dans la cuve, on fait encore bouillir l'espace d'une demi-heure ; au bout de ce temps, on intercepte la vapeur et on laisse reposer pendant quelques heures ; dans un cas pressé, une heure suffit.

Par le repos, il se forme trois couches distinctes : la couche supérieure est formée par les acides gras, celle du milieu par les eaux acides, celle du fond par le sulfate de chaux.

4. LAVAGE DES ACIDES GRAS.

Les acides gras sont décantés dans une cuve doublée en plomb, absolument semblable à la cuve à décomposition. Quand on arrive près des eaux acides, on verse les acides gras dans une petite cuve évasée à sa partie supérieure et qui va en se rétrécissant vers le fond. Par le repos, les eaux acides se précipitent et les acides gras viennent surnager au-

(1) Les marcs de chaux acides provenant de la décomposition du savon calcaire par l'acide sulfurique, renferment encore une certaine quantité d'acides gras, qu'on peut en extraire par des lavages à l'eau froide.

Pour effectuer ces lavages, on emplit à moitié de ces marcs des cuviers en bois blancs, d'une contenance de 5 à 6 hectolitres ; on ajoute ensuite une quantité d'eau froide suffisante pour remplir ces vases à 12 ou 15 centimètres de leurs bords. Tout étant ainsi disposé, on agite, au moyen de râbles, le mélange contenu dans chaque cuvier plusieurs fois par jour, et l'on continue ainsi pendant quatre jours. On laisse ensuite reposer pour que le sulfate de chaux puisse se déposer. Lorsque le liquide s'est éclairci (ce qui exige un ou deux jours), on enlève avec une écumoire les acides gras qui surnagent, et on égoutte sur des tamis métalliques en fer dans lesquels on a placé une toile claire.

On continue le lavage de ces marcs jusqu'à ce qu'il ne s'en sépare plus d'acides gras. Ces acides sont, ainsi que nous l'avons dit plus haut, versés dans la cuve à décomposition, afin d'en éliminer la petite quantité de chaux qui s'y trouve interposée. Cette addition a ordinairement lieu à la fin de l'opération, c'est-à-dire lorsque le savon calcaire a été décomposé par l'acide sulfurique.

Le lavage de ces marcs produit une quantité d'acides gras assez considérable (3 à 4 pour 100 du poids du sulfate de chaux supposé sec), ce qui constitue un avantage réel et important pour le fabricant.

Il nous sera permis de rappeler ici que c'est à nous que l'industrie doit l'idée première d'extraire de ces résidus les acides gras qu'ils renferment ; car, avant d'avoir signalé notre procédé, ils étaient jetés après chaque opération.

Des expériences récentes nous ont prouvé qu'en faisant bouillir ces résidus avec une dissolution de soude caustique suffisamment concentrée, on pouvait en extraire de 4 à 5 pour 100 de bon savon usuel. E. L.

Lorsque les acides gras sont mélangés avec une certaine quantité de résidus de la pression à chaud, ils abandonnent plus facilement et plus complètement l'acide oléique qu'ils renferment. 100 kilogrammes d'acides gras fournissent en moyenne, par la pression à froid, 35 d'acide oléique; mais nous ferons remarquer que la nature et la qualité des suifs employés peuvent faire varier considérablement cette quantité. Dans l'état actuel de cette industrie, on n'a pas de données absolument précises à cet égard.

Après la pression, on desserre la presse pour en retirer les pains, qu'on laisse dans leur enveloppe, afin de pouvoir les soumettre directement à l'action de la presse à chaud.

7. PRESSION A CHAUD.

Quelque énergique que soit la pression à froid, elle est insuffisante pour éliminer complètement tout l'acide oléique qui se trouve interposé entre les acides margarique et stéarique; on ne peut en extraire les dernières parties que par une nouvelle pression des pains à une température de + 30° à + 40° C.

On emploie, à cet effet, une presse horizontale à plaques mobiles creuses en fonte, qu'on chauffe par la vapeur. Après la première pression à froid, on renferme chaque pain d'acide dans une étrindelle de crin (1), et ainsi enveloppé, on le place verticalement entre deux des plaques de fonte dont nous venons de parler. Le chargement complet de la presse est ordinairement de 24 pains, représentant ensemble un poids moyen de 100 kilogrammes.

Tout étant disposé convenablement, on procède à la pression; cette pression dure trois quarts-d'heure ou une heure. Il est important de ne pas élever la température au-dessus de + 40° à + 45° C., car, sans cette précaution, on fondrait une partie des acides concrets, qui s'écouleraient avec l'acide oléique. Cependant, quelque soin qu'on prenne, l'acide oléique entraine toujours avec lui une certaine quantité d'acide stéarique et presque tout l'acide margarique. Ces acides mé-

(1) Un industriel aussi zélé qu'intelligent, M. Villeneuve, a récemment apporté d'importantes améliorations dans la fabrication des étrindelles et des serviettes pour la pression des corps gras. Par des procédés qui lui sont propres, et pour lesquels il est breveté, il est parvenu à donner plus de solidité à ces tissus, en même temps qu'il a pu, par d'heureuses combinaisons de tissage, en diminuer le prix de 30 à 35 pour 100. C'est à ces divers titres que nous signalons à MM. les fabricants de stéarine les produits de M. Villeneuve, dont la fabrique est tranférée rue de Sèvres, 227 (ancienne commune de Vaugirard (Seine). E. L.

langés se solidifient par le refroidissement; ils constituent alors ce que nous avons appelé les résidus de la *pression à chaud*; on les mélange toujours avec les acides gras bruts, avant de soumettre ceux-ci à une première pression à froid. Nous avons déjà indiqué, page 294, les avantages de ces mélanges, ce qui nous dispense d'y revenir.

La pression terminée, on retire les pains d'acide stéarique de la presse, et on les examine avec soin. Les parties colorées sont enlevées et refondues dans une petite cuve doublée en plomb, dans laquelle on les fait bouillir pendant quelques heures avec de l'eau acidulée par quelques centièmes d'acide sulfurique. Après deux heures de repos, l'acide stéarique est décanté et soumis à plusieurs lavages à l'eau chaude, pour en éliminer complètement l'acide sulfurique employé. Il est alors coulé dans les moules et soumis de nouveau à l'action de la presse chaude après refroidissement; il en sort blanc.

8. ÉPURATION.

Cette opération est la dernière qu'on fait subir à l'acide stéarique après la pression à chaud; elle a pour objet d'en éliminer les dernières traces de chaux et le rendre propre à la fabrication des bougies.

Pour cela, on fait bouillir l'acide stéarique pendant deux ou trois heures dans de l'eau fortement acidulée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique. L'opération se fait dans une cuve doublée en plomb et munie d'un serpentin de même métal communiquant avec un générateur de vapeur. Pour 1,000 kilogrammes d'acide stéarique, on emploie ordinairement 300 litres d'eau, 3 kilog. d'acide sulfurique à 66 degrés, et 500 grammes d'acide oxalique. Dans quelques fabriques, on supprime l'acide oxalique, mais alors l'épuration n'est jamais aussi complète, car cet acide dissout jusqu'aux dernières traces de fer qui peuvent se trouver dans l'acide stéarique. Quoi qu'il en soit, après quelques heures de repos, l'acide stéarique est décanté avec soin, puis soumis à plusieurs lavages à l'eau bouillante dans une cuve semblable à la première. Après un nouveau repos de dix à douze heures, on le soutire dans un grand bassin rectangulaire en plomb, où on l'agite afin de troubler sa cristallisation, ce qui est essentiel pour lui donner une apparence opaque et homogène. Enfin, quand il est presque froid, on le coule dans des cristallisoirs en fer galvanisé de forme rectangulaire, où, par le refroidissement, il se solidifie en pains de 18 à 20 kilogrammes. Ainsi préparé, il prend le nom d'acide stéa-

rique raffiné, et peut être directement employé à la fabrication des bougies.

Lorsqu'on désire donner à la surface des pains une blancheur éclatante, on les expose pendant plusieurs jours de suite à l'action de la lumière et de la rosée ; on les polit ensuite en les frottant vivement avec un morceau de drap blanc imbibé d'alcool.

RÉSUMÉ.

Les 1,000 kilogrammes de suif que nous avons pris pour base de cette description, fournissent, terme moyen, 900 kilog. d'acides gras bruts, desquels on extrait, par les deux pressions à froid et à chaud, de 450 à 500 kilog. d'acide oléique. Il reste donc de 400 à 450 kilog. d'acide stéarique. Nous ferons remarquer que l'on obtient bien rarement ce dernier chiffre. Généralement, plus les acides gras sont riches en acides concrets, plus aussi le produit en stéarine est abondant.

L'acide oléique tel qu'on le retire des presses, est fortement coloré en brun ; il contient presque toujours quelques centièmes d'eau ; il renferme aussi des acides margarique et stéarique, surtout lorsqu'il provient des presses à chaud. Ces acides peuvent s'en séparer, du moins en partie, par un repos suffisamment prolongé dans des citernes. C'est dans cet état que l'acide oléique est livré aux fabricants de savons. Depuis quelques années, on s'en sert aussi pour le graissage des laines, où il remplace les huiles végétales, et notamment celle d'olive, dont le prix commercial est toujours très-élevé.

NOUVELLE SAPONIFICATION ÉCONOMIQUE PAR LA CHAUX.

L'emploi de 15 pour 100 de chaux dans la saponification du suif, constitue une dépense considérable en acide sulfurique pour décomposer le savon calcaire obtenu, car dans la pratique, on doit employer pour décomposer complètement ce savon, un poids d'acide sulfurique deux fois aussi fort que celui de la chaux qui a servi à la saponification du suif.

Plusieurs fabricants ont avancé qu'en modifiant les conditions de la saponification, la quantité de chaux usitée pour cette opération pouvait être réduite dans une proportion considérable. M. de Milly, dont les persévérantes recherches dans cette direction sont bien connues, affirme être parvenu à obtenir une saponification parfaite en n'employant que 3 centièmes de chaux pour 100 de suif en poids. Comme le procédé opératoire de cet habile manufacturier présente un

intérêt tout particulier, nous allons en exposer les conditions pratiques. Nous donnerons d'abord la description de l'appareil employé, dont la planche 14, fig. 264, donne une coupe verticale.

Il se compose d'un générateur AA, formé de deux bouilleurs en fer battu, de 16 millimètres d'épaisseur et de 5 mètres de longueur, fonctionnant sous la pression de 8 atmosphères, et par conséquent à une température de + 172° C. Ce générateur est mis en communication au moyen du tuyau BB, avec une chaudière verticale C, en forte tôle galvanisée, ayant 1m.20 de diamètre et 5 mètres de profondeur. Elle est munie, à son sommet, d'un trou d'homme D, fermé par un obturateur sur lequel est fixé un robinet E, à dégagement d'air. Les autres pièces afférentes à cette chaudière sont : 1° une soupape de sûreté F, destinée à laisser échapper l'excès de pression ; 2° un manomètre G, indiquant la pression de la vapeur en atmosphères ; 3° un thermomètre à mercure H, placé dans une gaîne remplie d'huile ; 4° enfin un robinet de vidange I, servant à vider la chaudière après chaque opération. La troisième partie de cet appareil consiste en un réservoir supérieur J, dans lequel on échauffe le mélange de suif et de bouillie de chaux avant de l'introduire dans la chaudière à saponification C. Ces deux vases communiquent entre eux par le tube K, lequel est muni d'un large robinet L.

Un appareil ayant les dimensions que nous venons d'indiquer, peut servir à saponifier 2,000 kilog. de suif à chaque opération. Voici comment on procède : on commence par verser dans le réservoir supérieur J, 2,000 kilog. de beau suif blanc en pains, dont on opère la fusion au moyen d'un courant de vapeur qu'on fait arriver du générateur par un tube fixé sur le tuyau BB. Losrque le suif est fondu, on y ajoute peu à peu un lait de chaux formé de 2,000 litres d'eau et de 60 kilogrammes de chaux vive aussi pure que possible ; on agite le mélange pendant 8 à 10 minutes, pour faciliter la combinaison ; au bout de ce temps, on ouvre le robinet L, pour faire passer le mélange dans la chaudière à saponification C. Quand le réservoir supérieur J est vide, on ferme le robinet L placé sur le tuyau K. La vapeur, et c'est là une condition importante au succès de l'opération, doit arriver au fond de la chaudière C sous la pression de 8 atmosphères, c'est-à-dire à une température correspondante à + 172° C.

Pendant la réaction, il se produit quelques gaz qu'on dirige avec l'excès de vapeur dans le réservoir J qu'on a dû remplir d'un nouveau mélange de suif, de chaux et d'eau,

fait dans les mêmes proportions que le premier et destiné à le remplacer dans l'opération suivante. Les gaz et la vapeur sont amenés dans ce mélange au moyen d'un tuyau N adapté sur le robinet à air E.

En opérant dans les conditions que nous venons de spécifier, la chaux se combine par degrés avec le suif pour former un savon calcaire, mais ce savon présente cette particularité remarquable de ne pas se réduire en grain comme celui obtenu par le procédé usuel. Pendant toute la durée de l'opération, il reste fluide et visqueux, circonstance qui permet de l'extraire facilement de la chaudière par le robinet de vidange I. A raison de la liquidité de la matière, il devient inutile de pourvoir à son agitation par un moyen mécanique, car le mouvement ascensionnel de la vapeur qui la traverse continuellement, remplit complètement cette indication.

Pour achever la saponification, on continue à faire arriver la vapeur dans la cuve pendant 7 heures environ. Au bout de ce temps, on intercepte la vapeur et on laisse reposer une heure ou deux. Après ce repos, on ouvre le robinet de vidange I pour faire écouler toute la solution aqueuse de glycérine sur laquelle le savon calcaire surnage. On reconnaît l'arrivée de celui-ci à son aspect opalin et à sa consistance visqueuse. On le dirige alors au moyen d'un long tube d'embranchement dans une cuve à décomposition doublée en plomb où l'on sature la chaux par l'acide sulfurique; nous avons indiqué, dans le premier mode de saponification, la manière dont on doit procéder à cette opération, et nous n'y reviendrons que pour préciser la dose d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du savon calcaire ainsi obtenu.

Aussitôt que la chaudière est vide, on procède à un nouveau chargement avec le mélange de suif, d'eau et de chaux contenu dans le réservoir supérieur J : on conduit l'opération comme la première fois et ainsi de suite.

Pour faire apprécier l'immense économie que ce mode de saponification apporte dans la fabrication des acides gras concrets, il nous suffira de dire qu'il permet de diminuer de plus des trois-quarts la proportion d'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du savon calcaire obtenu d'après le procédé usuel. Nous avons vu, en effet, que lorsqu'on opère d'après ce procédé, on doit employer 15 centièmes de chaux pour 100 de suif, tandis que par le procédé de M. de Milly, 3 centièmes de chaux suffisent pour le même poids de suif. Or, dans le premier cas, la quantité d'acide à employer pour l'élimination des acides gras est de 30 kilog.; dans le second

cas, elle est de 6 kilog. seulement. Ces chiffres ont une éloquence qui dispense de tous commentaires!

Les opérations ultérieures de lavage des acides gras, de pressage à froid et à chaud, d'épuration, de coulage, etc., se succèdent dans l'ordre que nous avons indiqué dans le premier mode de saponification et s'effectuent de la même manière.

Nota. Les fabricants de stéarine émettent des avis très-divers et très-contradictoires sur la valeur pratique de ce nouveau mode de saponification. Sans nous prononcer d'une manière précise à cet égard, nous rappellerons que M. de Milly est l'un des hommes qui ont le plus contribué à l'avancement et aux progrès de cette riche et importante branche d'industrie, et que son témoignage est une autorité qu'on ne saurait méconnaître.

DEUXIÈME PROCÉDÉ.

FABRICATION DES ACIDES GRAS PAR DISTILLATION.

ACIDE STÉARIQUE.

L'application industrielle de ce procédé a produit une véritable révolution dans la préparation des acides gras solides. Depuis les savantes recherches de M. Chevreul sur la constitution des corps gras, la science n'avait pas trouvé de moyen plus économique que la saponification calcaire pour obtenir les acides gras concrets employés dans l'éclairage. Cette méthode, malgré les remarquables améliorations dont elle a été l'objet, exige l'emploi de suifs blancs et purs dont le prix commercial est toujours très-élevé. Ce qui caractérise la méthode nouvelle et lui assigne une haute importance, c'est qu'elle permet d'utiliser les suifs et les graisses animales des qualités les plus inférieures et d'en extraire avec avantage des acides blancs; ce qui serait impossible par le procédé usuel.

L'extraction des acides gras par ce procédé comporte deux opérations principales : 1° la saponification sulfurique; 2° la distillation.

SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Sans nous étendre sur des considérations théoriques touchant les phénomènes qui se produisent dans cette opération, nous dirons que sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, les corps gras se dédoublent en glycérine qui se dissout à l'état d'acide *sulfoglycérique* et en acides gras. Ces

derniers se combinent aussi avec l'acide minéral et forment des acides doubles appelés acides *sulfostéarique, sulfomargarique* et *sulfoléique*. Lorsqu'on traite ces acides par l'eau bouillante, la combinaison se détruit : l'acide sulfurique devenu libre se dissout dans l'eau et les acides gras sont isolés.

OPÉRATION.

Nous avons vu plus haut que les *matières premières* qui forment la base de cette nouvelle industrie sont les graisses communes de toutes provenances. On peut également employer les dépôts d'huile d'olive, les corps gras extraits des eaux savonneuses, les graisses dites de boyaux et les suifs d'os. Lorsque ces matières ne sont pas suffisamment pures, on les fond dans une chaudière en cuivre étamé et on les passe à travers un tamis qui retient les substances étrangères qui pourraient s'y trouver : quant au résidu resté dans le tamis, on le renferme dans des sacs de laine, puis on le presse à chaud pour en extraire le corps gras qui s'y trouve interposé.

L'appareil employé pour le traitement des graisses par l'acide sulfurique concentré est représenté par la planche 15, fig. 265. Il consiste en une chaudière A en forte tôle doublée en plomb; elle est chauffée par la vapeur au moyen d'une double enveloppe en fonte D, qui communique par le tube C avec un générateur qui n'est pas représenté dans notre figure. La vapeur condensée dans cette capacité s'écoule par le tube E dans un réservoir inférieur F.

La capacité de la chaudière A doit être suffisante pour pouvoir y traiter 1000 kilog. de corps gras à la fois. Cette chaudière est surmontée d'un vaste tambour G en tôle galvanisée, dont la destination spéciale est de servir de réservoir aux gaz qui se produisent en abondance pendant la réaction. Ces gaz sont amenés ensuite par le tuyau HHH dans une bâche en fonte I d'où ils passent sous le foyer du générateur à vapeur.

Disons, pour compléter la description de cet appareil, que le tambour G est surmonté par une chambre J également en tôle galvanisée. Cette chambre offre deux petites fenêtres latérales KK' qui permettent de suivre la marche de l'opération dans l'appareil : elle est en outre munie d'un large trou d'homme L que l'on ferme avec une plaque mobile en plomb.

Voici comment la saponification s'opère au moyen de cet appareil. On commence par introduire 1000 kilog. de suif commun dans la chaudière A. Quand le suif est fondu, on

ajoute de 120 à 150 kilog. d'acide sulfurique à 66 degrés et on élève graduellement la température du mélange de 110 à 120° centigrades. Comme l'acide, à raison de sa densité, tend constamment à se précipiter, on le mêle avec la matière grasse au moyen d'un brassage énergique et non interrompu. Pour atteindre ce but aussi complétement que possible, on place dans la chaudière un agitateur mécanique M auquel on communique un mouvement de *va-et-vient* par un moteur quelconque.

La température qui paraît la plus convenable au succès de l'opération est, comme nous l'avons précédemment indiqué, entre + 110° et + 120° C. Dans ces conditions, la saponification s'achève en 18 ou 20 heures. On reconnaît qu'elle est à son terme, lorsque les gaz cessent de se dégager par le tuyau H. La consistance et la couleur des matières sont aussi des indices pour le praticien. A cet effet, on retire de temps à autre un petit échantillon qu'on puise dans la chaudière par l'ouverture L. Si, après son complet refroidissement, cet échantillon a une consistance plus grande que celle du corps gras employé, on juge que l'opération est terminée. Alors, on intercepte le courant de vapeur dans la double enveloppe D, puis on soutire, au moyen d'un robinet de vidange ou d'un siphon, la matière grasse saponifiée, que l'on recueille dans un récipient inférieur.

Cette opération, qui remplace la saponification calcaire a, comme celle-ci, pour but de détruire la combinaison des acides gras avec la glycérine, lesquels s'unissent avec l'acide sulfurique pour former des acides sulfogras.

Quant à la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la saponification, elle varie selon la nature des corps gras (1). Elle est ordinairement plus forte pour les suifs que pour les huiles végétales, et notamment l'huile de palme (2).

LAVAGE.

La matière saponifiée extraite de la cuve à saponification

(1) Nous avons reconnu par des expériences qui nous sont propres que, lorsqu'on traite un suif par une quantité d'acide sulfurique concentré égale à la moitié de son poids, ce suif se saponifie presque instantanément, même à une température inférieure à 100°. On objectera, sans doute, qu'on augmente ainsi les frais de l'opération ; mais nous ferons remarquer qu'après la réaction, on retrouve l'acide presque intact, et qu'on peut l'utiliser avec avantage pour la préparation du sulfate de fer, et même du sulfate d'alumine et de l'alun. E. L.

(2) En Angleterre, on transforme annuellement, par ce procédé, plus de 25 millions de kilogrammes d'huile de palme en bougies. E. L.

est, comme nous l'avons dit plus haut, recueillie dans un récipient doublé de plomb. Pour procéder à la décomposition des acides sulfogras, on verse dans le récipient une quantité d'eau égale à la moitié de la matière qui y est contenue : on porte la température jusqu'à + 100 degrés au moyen d'un courant de vapeur, et on agite le mélange pendant trois quarts-d'heure environ. Sous l'influence de l'eau bouillante, les acides sulfogras se décomposent. L'eau entraîne en dissolution l'acide sulfoglycérique et quelques composés solubles, et les acides gras mis en liberté, viennent surnager à la surface du liquide acide. On laisse reposer quelques heures, puis on soutire par un robinet de vidange tout le liquide acide. Les acides gras restés dans la cuve, sont soumis encore à plusieurs lavages, que l'on continue jusqu'à l'élimination complète de l'acide sulfurique. On reconnaît qu'il en est ainsi lorsque les eaux de lavage ont perdu toute réaction acide, ce qu'on reconnaît quand elles ont perdu la propriété de rougir le papier de tournesol.

Ce résultat obtenu, on laisse de nouveau reposer quelques heures. Les acides gras ainsi purifiés et décantés sur l'eau, sont ensuite soumis à la distillation dans un appareil spécial, au milieu de la vapeur d'eau surchauffée.

Un fait digne de remarque et bien connu de Messieurs les fabricants de stéarine, c'est l'élévation du point de fusion des matières grasses après la saponification sulfurique et le lavage à l'eau bouillante. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, l'huile de palme à l'état normal a son point de fusion à + 28 ou + 30° C.; après la saponification sulfurique et le lavage à + 100° C., il atteint + 45° C.

DISTILLATION.

Cette opération a pour objet de séparer les acides gras des matières étrangères qui s'y trouvent mélangées et qui leur communiquent une coloration d'un brun noir. Plusieurs appareils remplissent plus ou moins économiquement ce but : nous nous bornerons à décrire celui de M. Poisat. Quoique l'appareil de cet habile manufacturier nous paraisse susceptible de quelques améliorations, il est cependant celui qui donne les meilleurs résultats pratiques.

Pl. 15, fig. 266, A, A, bassin en fonte contenant un bain de plomb de 10 à 12 centimètres d'épaisseur. Ce bassin, dont les dimensions sont ordinairement de 3 mètres de long sur 1 mètre de large et 15 centimètres de profondeur, est chauffé par le foyer B.

C, C, chaudière en fonte ouverte à la partie inférieure et renversée sur le bain de plomb qui lui tient lieu de fond.

D, réservoir spécial placé au-dessus de la chaudière et dans lequel on met les acides gras qui doivent alimenter la distillation.

E, entonnoir au moyen duquel les acides gras contenus dans le réservoir D, passent dans la chaudière. Cet entonnoir est pourvu d'une soupape mobile traversée par une tige en fer, ayant au sommet un levier à contre-poids F, et à l'autre extrémité, un flotteur G qui repose sur la surface des acides gras en fusion. Cette disposition, adoptée depuis longtemps pour régulariser l'introduction du vin dans les appareils à distillation continue, présente ici un avantage réel. Ainsi, lorsque les acides gras occupent dans la chaudière leur niveau normal, la soupape reste fermée : mais lorsque le niveau de ces acides diminue par l'effet de la distillation, le flotteur G descend, la soupape qui ferme l'entonnoir s'ouvre pour en laisser écouler une nouvelle portion.

H, I, tuyau de vapeur communiquant avec un générateur. Ce tube plonge dans le bain de plomb, puis s'élève à la surface de ce bain, et distribue de la vapeur surchauffée dans la matière grasse en distillation.

J, tuyau de vidange muni d'un robinet extérieur K. Ce tube traverse le bassin AA, s'élève dans la chaudière CC au niveau du bain de plomb, pour évacuer le résidu de la distillation.

L, L, tuyau conduisant les acides gras distillés, la vapeur d'eau et les gaz dans le réfrigérant M.

M, M, réfrigérant en cuivre étamé, immergé dans un vase extérieur rempli d'eau, dans lequel les acides gras en vapeur viennent se condenser. Ces acides et les autres produits condensés, s'écoulent ensemble dans le réservoir N. L'eau entraînée par la distillation se précipite et les acides gras surnageants s'écoulent par le trop plein R.

S, tube surmontant le récipient N, et servant au dégagement des divers produits gazeux.

CONDUITE DE LA DISTILLATION.

Voici comment on procède à la mise en train de l'appareil et à la distillation des acides gras. Ces acides, préparés comme il est dit plus haut, sont décantés sur l'eau et introduits dans le réservoir D, d'où ils s'écoulent par l'entonnoir E, dans la chaudière CC, à la surface du bain de plomb, chauffé à + 350° C. environ, et maintenu, autant que possible à cette température, qui est à peu près celle du point

de fusion du plomb. Lorsque la matière grasse qui afflue dans la chaudière a atteint son niveau normal, la soupape de l'entonnoir E se ferme et l'écoulement s'arrête. La chaleur transmise par le bain de plomb aux acides gras, en élève rapidement la température jusqu'à l'ébullition. Lorsqu'il en est ainsi, on fait arriver dans la chaudière, par le tuyau HI, un courant de vapeur; cette vapeur qui s'est surchauffée en traversant le bain de plomb, se mélange aux acides gras en fusion, les entraîne dans le tuyau LL, et vient se condenser avec eux dans le réfrigérant MM, immergé dans l'eau. Les produits condensés et encore fluides, s'écoulent à mesure dans le récipient N où leurs différents poids spécifiques permettent aisément de les séparer. L'eau se précipite et les acides gras, dont la densité est moindre, viennent surnager ce liquide et s'écoulent par le robinet R.

A mesure que la distillation s'effectue, le réservoir D pourvoit à l'alimentation de la chaudière, sans qu'on ait besoin de s'en occuper; lorsque le niveau des acides gras diminue, la soupape se soulève pour en laisser écouler une nouvelle portion par l'entonnoir E.

N'était l'accumulation des résidus que la distillation laisse dans la chaudière, l'opération pourrait être continuée, pour ainsi dire, indéfiniment, puisqu'il ne s'agit, en définitive, que d'alimenter la chaudière de matière grasse, de régler la température du bain de plomb et l'introduction de la vapeur dans l'appareil, ce qui n'est qu'une affaire de pratique. Mais au bout d'un certain temps, ce résidu devient tellement considérable qu'il occupe une partie de la chaudière et altère les produits distillés. De là, la nécessité de suspendre de temps à autre, l'opération quelques heures, pour faire écouler ledit résidu, opération que l'on pratique en ouvrant le robinet de vidange J. Ce résidu représente les 10/100 environ du poids de la matière grasse distillée : il ne s'élève pas au-delà de 6 pour 100 pour l'huile de palme. Il prend, par le refroidissement, la consistance du bitume concentré; on a proposé de l'employer pour la fabrication d'un savon commun, mais nous doutons fort qu'il soit propre à cet emploi.

Dans quelques fabriques, on fractionne les produits de la distillation suivant leur qualité, pour les soumettre séparément à deux pressions successives, à froid et à chaud. Cette méthode, peu avantageuse et d'ailleurs peu usitée, n'est praticable que lorsque la distillation est intermittente, car, lorsque la distillation est continue, les produits sont identiques.

Un appareil du système de M. Peisat, de grandes dimen-

sions, peut distiller de 2500 à 3000 kilogrammes d'acides gras en 24 heures. Avant d'entrer en distillation, ces acides sont chauffés et entretenus à l'état fluide, au moyen d'un courant de vapeur qu'on fait circuler dans un serpentin placé à quelques centimètres du fond du réservoir alimentaire D. Dans quelques fabriques, on atteint plus économiquement ce but, en faisant passer les produits de la combustion sous ledit réservoir. Nous dirons aussi que l'eau qui entoure le serpentin M, doit être maintenue à une température de + 45 à 50° C. Cette température est nécessaire pour maintenir à l'état fluide les acides gras distillés et empêcher leur solidification dans les hélices du serpentin.

Lorsqu'on a recueilli quelques milliers de kilogrammes d'acides gras, on leur fait subir une fusion dans une grande cuve doublée de plomb, chauffée indirectement par un serpentin communiquant avec un générateur de vapeur. Quand la fusion est opérée, on couvre exactement la cuve et on laisse reposer quelques heures, afin que l'eau interposée et les corps étrangers puissent se précipiter. On décante ensuite les acides gras dans des moules ayant la forme et les dimensions de ceux que l'on emploie dans les fabriques, et dont nous avons parlé en décrivant le premier mode de préparation de l'acide stéarique. Après la solidification, on retire les pains des moules et on les enveloppe dans une étoffe de serge, puis on en extrait l'acide oléique par deux pressions, l'une à froid, l'autre à chaud. Ayant déjà décrit ces deux opérations dans le premier procédé, nous n'y reviendrons pas. Les pains d'acide stéarique, après la pression à chaud, sont épurés par un traitement avec de l'acide sulfurique étendu, auquel on ajoute ordinairement une petite quantité d'acide oxalique.

Cette opération, dont nous avons décrit les détails à la page 297 de ce volume, s'effectue dans des cuves doublées de plomb, chauffées par des serpentins de même métal. L'acide stéarique ainsi purifié, est ensuite bien lavé à l'eau bouillante. Après un repos suffisant, on le soutire dans des moules dits *cristallisoirs*, où il se solidifie en pains de 18 à 20 kilogrammes. Pour donner à ces pains une grande blancheur, on les expose, pendant quelques jours, à l'action de l'air et de la lumière, après les avoir retirés des moules.

Les rendements en acides blancs concrets (stéarique et margarique), varient suivant la nature des matières grasses employées : ils sont ordinairement plus faibles que par l'ancien procédé : mais, comme les matières premières dont on se sert sont de basse qualité et d'un prix peu élevé, compa-

rativement à celui du suif blanc, cette nouvelle branche d'industrie donne d'importants bénéfices, lorsqu'on l'exploite dans de bonnes conditions.

USAGES.

L'acide stéarique, préparé par distillation, possède sensiblement les mêmes propriétés de l'acide stéarique ordinaire; il peut le remplacer dans la plupart de ses emplois, et notamment pour la fabrication des bougies.

Quant à l'acide oléique, il est beaucoup moins estimé que celui qui provient des corps gras saponifiés par la chaux. Lorsqu'on le traite par des lessives de soude, il forme un savon qui manque de cohérence et d'aggrégation; on peut cependant l'employer pour la fabrication des savons mous et le graissage des laines; mais, pour ces diverses applications, on préfère l'acide non *distillé*, bien que le prix en soit toujours plus élevé.

OBSERVATIONS.

Depuis plusieurs années, de nombreuses expériences ont été faites pour préparer les acides gras solides, sans avoir recours à la saponification des matières premières. Jusqu'ici, le moyen qui paraît le mieux avoir atteint le but qu'on s'était proposé, est fondé sur l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée, comme agent d'acidification et de distillation des matières grasses. Ce moyen, je l'avais moi-même proposé en 1846, à la suite d'expériences que j'avais faites sur la distillation de l'huile d'olive ayant servi à confire des sardines, et dont MM. Rodel frères, fabricants de conserves alimentaires, à Bordeaux, me livrèrent, à cette époque, de 10 à 12000 kilogrammes. Ces expériences, dont la principale se trouve relatée dans mon *Traité théorique et pratique de la fabrication des savons* (faisant partie de la collection des *Manuels-Roret*), m'avaient fait pressentir tout l'avantage que ce nouveau mode de préparation des acides gras pouvait offrir aux arts industriels. Mais n'ayant pu donner de suite à mon projet d'exploitation, je me bornai à faire connaître le résultat de mes travaux à plusieurs fabricants de stéarine. Aujourd'hui, on emploie avec avantage la vapeur d'eau surchauffée, à la préparation des acides gras par distillation. Ce procédé a reçu des applications importantes dans plusieurs établissements, tant en France qu'à l'étranger. M. C. Pitancier, l'un des représentants les plus distingués de l'industrie française, l'a récemment appliqué, avec autant de science que de succès, dans sa manufacture d'acides gras et de produits chimiques d'Odessa.

E. L.

SECTION DEUXIÈME.

Savons.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxydes alcalins. Lorsque les bases sont la potasse ou la soude, les savons sont solubles dans l'eau. C'est sur cette importante propriété que repose leur action détersive, et leur emploi dans l'économie domestique et les arts. Ces deux alcalis, et par extension l'ammoniaque, sont les seules bases qui peuvent former des savons solubles.

Dans le commerce, on distingue deux espèces de savons : les savons durs et les savons mous.

Les premiers sont à base de soude : on les fabrique dans divers pays, et notamment en France, en Italie et en Espagne ; le plus beau savon dur se fait avec l'huile d'olive : c'est aussi le plus estimé.

Les savons mous se font toujours avec la potasse et les huiles de chenevis, de lin, de colza, de navette, d'œillette, l'acide oléique et l'huile de palme. Ces savons se préparent en grande quantité dans le nord de la France, en Belgique, en Hollande, en Allemagne, en Angleterre et en Amérique.

Le cadre de cet ouvrage ne nous permettant pas de traiter des savons en général, nous nous bornerons à décrire la fabrication des principales espèces de savons solides qu'on trouve dans le commerce : le savon marbré, le savon blanc et le savon d'acide oléique. Ce dernier est plus particulièrement connu sous le nom de *savon d'oléine.*

FABRICATION DES SAVONS MARBRÉS.

L'huile d'olive à fabrique doit être la base principale des savons marbrés. Cette huile est le produit de l'expression à chaud des marcs d'olive qui, exprimés à froid, ont déjà donné l'huile de première qualité. Les huiles les plus productives pour cette fabrication viennent du royaume de Naples; les huiles d'Espagne, celles de la Calabre surtout, sont aussi très-estimées et très-productives, et fournissent les savons les plus fermes et les plus blancs. Les huiles du Levant produisent ordinairement des résultats moins avantageux : elles sont peu riches en stéarine et plus ou moins colorées en jaune verdâtre, coloration due à la présence

d'un corps étranger, que les chimistes désignent sous le nom de *viridine*.

Comme les huiles très-colorées en vert ou en jaune communiquent leur couleur aux savons, on doit, autant que possible, n'employer que les huiles des meilleures provenances, claires, limpides, et sans autre couleur que la couleur naturelle à ce liquide. Cette dernière condition est surtout essentielle dans la fabrication du savon blanc *liquidés*.

Indépendamment des huiles d'olive, on emploie aussi dans la fabrication des savons marbrés, les huiles d'arachide, de sésame, d'œillette, de lin, de colza; les graisses indigènes et d'Amérique, les suifs, etc.; mais les savons qui résultent de ces différentes combinaisons de matières huileuses et grasses, bien que de très-bonne qualité, ne peuvent être comparés à ceux obtenus par la saponification directe des huiles d'olive. Ces derniers sont toujours plus denses, plus fermes, plus suaves et plus beaux.

Toutefois, nous ferons remarquer que le mélange de l'huile d'olive avec des huiles moins chargées en stéarine, telles que les huiles d'arachide et d'œillette donne, sinon les meilleures, au moins les plus belles sortes de savons marbrés. Ces savons sont aussi plus onctueux, d'une coupe plus lisse et plus douce; et comme ils sont moins chargés de stéarate de soude que ceux préparés à l'huile d'olive pure, ils sont plus détersifs, et d'un emploi plus avantageux.

Les soudes qu'on emploie pour ces savons sont de deux espèces; l'une, désignée sous le nom de *soude douce*, est la plus alcaline; l'autre, appelée *soude salée*, est un mélange de soude douce et de sel marin.

La soude douce, bien préparée, doit être presqu'entièrement exempte de sel marin; on l'emploie pour produire l'empâtage. Etant infiniment plus pure et plus alcaline que la soude salée, elle a une plus forte affinité pour les matières grasses, et forme des combinaisons beaucoup plus stables.

Récemment préparée, cette soude est ordinairement en masse dures et compactes, d'une couleur gris-cendré. Son titre alcalimétrique varie de 33 à 38 degrés.

La *soude salée* est un mélange de *soude douce* et de sel marin. Ce sel s'y trouve dans les proportions de 30 à 40 pour 100 en poids. Le titre alcalimétrique de cette soude est de 20 à 22. Mélangée avec la soude douce, elle est employée pour préparer la lessive *de cuite*. La propriété caractéristique de cette soude est d'empêcher l'invisquation du savon, en le tenant constamment séparé de la lessive.

Dans quelques fabriques, on remplace la soude salée par le sel marin. Néanmoins, nous ferons remarquer qu'un excès de sel marin serait extrêmement nuisible pour la marbrure. Toutes les fois qu'on le pourra, on devra donner la préférence à la soude salée.

Le sel marin en dissolution dans l'eau ou dans les lessives de recuit, est employé pour opérer la séparation du savon des lessives faibles et usées de l'empâtage. L'action qui a lieu dans cette circonstance, repose sur la propriété que possède le sel, de séparer complètement le savon de ses dissolutions aqueuses; il y a bien quelques exceptions à cette règle, mais elles sont peu nombreuses.

La chaux est utile, indispensable, dans la préparation des savons marbrés, non comme élément et partie constituante du savon, mais seulement pour enlever l'acide carbonique des soudes. Pour atteindre ce résultat, il faut qu'elle soit récemment calcinée, et surtout très-caustique.

Les sels de soude sont aussi quelquefois employés concurremment avec les soudes artificielles, pour préparer les lessives d'empâtage et de cuite. Dans ce cas, on doit toujours donner la préférence à ceux qui marquent un titre élevé.

Les sels de soude ne sont pas aussi favorables à la fabrication des savons marbrés que les soudes artificielles. Étant entièrement dépouillés de matières colorantes et de sulfure, lorsqu'ils entrent dans de trop fortes proportions dans la préparation des lessives, ils atténuent considérablement la beauté et l'intensité de la marbrure. Néanmoins, nous sommes parvenu à préparer avec les sels de soude seuls, des savons marbrés très-bien réussis.

Voilà, en peu de mots et comme introduction, le résumé succinct des matières premières qui concourent à la fabrication des savons marbrés. Cette fabrication comporte huit opérations distinctes :

1° La préparation des lessives.
2° L'empâtage.
3° La séparation de la matière saponifiée des lessives faibles. Cette opération est généralement connue sous le nom de *relargage*.
4° La *cuite* ou *coction*.
5° Le *madrage*. C'est ainsi qu'on désigne l'opération par laquelle on fixe la marbrure dans le savon.
6° Le coulage du savon dans les *mises*.
7° La division du savon.
8° L'encaissage des pains de savon.

L'importance de ces opérations et les détails qu'elles nécessitent, nous obligent à les traiter séparément.

PRÉPARATION DES LESSIVES.

Nous avons vu qu'on emploie deux espèces de soude dans la préparation des lessives : la *soude douce*, ou purement alcaline, est celle dont on se sert pour obtenir la lessive d'empâtage. Voici les proportions de soude et de chaux généralement employées pour préparer cette lessive.

Soude douce, marquant 33 à 36 degrés.	1000 kilog.
Chaux nouvellement calcinée.	200

Si la soude est en masse, on la concasse grossièrement. Cette opération se pratique ordinairement sur une forte pierre de granit au moyen de pilons ou de masses en fer. Pour éteindre la chaux, on l'étend sur un sol dallé et on l'arrose en y ajoutant de petites portions d'eau : si la chaux est de bonne qualité elle s'échauffe, éclate et se réduit en poudre ; on mêle très-exactement cette poudre avec la soude concassée ; ce mélange se fait à la pelle ; on reconnaît qu'il est dans les conditions voulues, lorsque la masse est d'un gris-blanc parfaitement uniforme.

On porte alors ce mélange dans des filtres en maçonnerie ou en tôle, de la contenance de 5 à 600 litres ; chaque filtre est muni d'un double fond percé de trous et repose sur trois ou quatre petits supports qui le maintiennent à 5 ou 6 centimètres du fond ; on étend sur ce double fond une couche de paille de quelques centimètres d'épaisseur ; la paille empêche la matière de passer par les trous des doubles fonds ; elle agit en outre, comme matière filtrante ; aussi les lessives qu'on obtient sont-elles toujours limpides. Un robinet placé entre l'espace vide des deux fonds, sert à soutirer la lessive.

Le mélange de soude et de chaux ne doit occuper que les 4/5 environ de la contenance des filtres. Le vide réservé sert à recevoir l'eau destinée à opérer le lessivage.

Tout étant ainsi disposé, on verse une suffisante quantité d'eau froide sur chaque filtre ; de telle sorte que la matière soit recouverte d'une couche de 8 à 10 centimètres de liquide. L'eau s'insinue et pénètre peu à peu le mélange ; on doit continuellement la remplacer jusqu'à ce que la masse, en étant entièrement imprégnée, ne puisse plus en absorber de nouvelles quantités.

Sous l'influence dissolvante de l'eau, la soude se dissout peu à peu : après un contact de 20 à 24 heures, on ouvre

les robinets des filtres; la lessive qu'on obtient représente 60 pour 100 environ de l'eau employée. Le titre aréométrique de cette lessive varie de 22 à 25 degrés Baumé.

On emploie cette lessive vers la fin de l'empâtage pour donner plus de consistance à la pâte; on s'en sert aussi pour donner le premier service après la séparation.

Toute la lessive étant écoulée, on ferme les robinets des filtres et on continue le lessivage de la soude en versant sur le mélange une quantité d'eau froide à peu près équivalente à celle de la lessive qu'on a obtenue. Après un contact de 15 à 18 heures, on ouvre de nouveau les robinets pour faire couler la deuxième lessive qu'on ne doit jamais mêler avec la première; cette lessive marque de 15 à 18 degrés; on l'emploie vers le milieu de l'empâtage.

Enfin, un troisième lessivage à froid, avec la même quantité d'eau que précédemment, s'empare de la presque totalité des sels solubles renfermés dans la soude; pour ce troisième lessivage, on laisse l'eau en contact avec le mélange, l'espace de 25 à 30 heures; au bout de ce temps, on soutire la lessive. Elle marque de 8 à 10 degrés, on l'emploie pour commencer l'empâtage.

Le résidu de soude qui reste dans les filtres n'est pas entièrement dépouillé d'alcali après ce troisième lessivage. Pour séparer le plus complètement possible les parties solubles qu'il renferme encore, on laisse dessécher la masse en tenant ouverts les robinets. Quand toute la lessive s'est écoulée, ce qui a lieu au bout de quelques jours, on divise la matière avec une pelle de fer droite et bien acérée; cette opération a pour but d'opérer la désaggrégation des parties de soude imparfaitement atteintes par les précédents lessivages, et d'en rendre la dissolution plus facile.

Les filtres étant ainsi préparés, on y verse une quantité d'eau suffisante pour recouvrir le mélange de quelques centimètres, et on abandonne le tout pendant 30 ou 40 heures. Pendant ce laps de temps, l'eau attaque graduellement la soude et en détermine la dissolution.

On soutire les lessives en ouvrant le robinet des filtres. On peut alors, si on le juge convenable, donner un dernier lessivage, après lequel on jette les résidus qui se trouvent entièrement ou presqu'entièrement dépouillés de soude.

Les lessives qui proviennent de ces derniers lessivages ne sont pas mêlées avec les autres lessives faibles : on les emploie, au lieu d'eau pure, pour le traitement des soudes neuves.

PRÉPARATION DE LA LESSIVE POUR LA CUITE OU LESSIVE ALCALINO-SALÉE.

Tout ce que nous avons dit dans le paragraphe précédent se rapporte à la préparation de la lessive douce, employée pour l'empâtage. Cette lessive est trop pure et ne contient pas une assez forte proportion de sel marin pour servir à la cuite, car elle ne donnerait pas une consistance assez ferme au savon. La lessive de cuite est obtenue par le lessivage d'un mélange de soude douce, de soude salée et de chaux. Les proportions suivantes sont généralement adoptées dans les fabriques.

Soude douce artificielle marquant 33 à 38 degrés alcalimétriques.	1500 kil.
Soude salée artificielle à 18 à 20 degrés alcalimétriques.	500
Chaux nouvellement calcinée.	400

On pulvérise les deux espèces de soude et on opère le mélange avec la chaux qu'on a préalablement fait éteindre en y ajoutant de petites portions d'eau.

On procède au chargement des filtres et aux lessivages de la matière, comme il a été dit pour la préparation de la lessive de soude douce.

DE L'EMPATAGE.

On désigne sous le nom d'empâtage le premier degré d'union des huiles ou des matières grasses avec la lessive. Cette opération a toujours été considérée comme la plus importante, la plus épineuse et la plus délicate de la fabrication. De la réussite de l'empâtage dépendent le rendement et la bonne qualité du savon. Voici comment on y procède : supposons une cuite composée de la manière suivante :

Huile d'olive à fabrique.	500
Huile d'arachide.	400
Huile d'œillette ou de sésame.	100
	1,000 kil.

La saponification des huiles s'opère dans une chaudière en fer battu, pl. 15, fig. 247, de la contenance de 35 à 40 hectolitres dans laquelle on verse 5 à 600 litres de lessive douce de 10 à 12 degrés (1). On allume le feu au fourneau

(1) Ces chaudières ont toujours une forme cylindrique et s'évasent graduellement vers le haut, de manière à former un cône tronqué, pl. 15, fig. 247 ; elles sont en fer ou en briques, Ces dernières ont le fond en cuivre. E. L.

et lorsque la lessive commence à entrer en ébullition, on y ajoute peu à peu les 1,000 kilogrammes d'huile en ayant soin de brasser continuellement le mélange avec un râble; 3 quarts-d'heure ou 1 heure après l'introduction des huiles, l'ébullition commence à se manifester par un mouvement tumultueux dans la masse et la formation d'une écume blanche très-abondante. Le mélange se gonfle considérablement, il faut alors modérer l'action du feu : sans cette précaution, le savon s'élèverait par dessus les bords de la chaudière.

Après que cette première et vive effervescence a cessé, les écumes s'affaissent, diminuent et finissent même par disparaître entièrement. La pâte parfaitement liée est d'un blanc légèrement ambré; on continue à faire bouillir la chaudière l'espace de 4 à 5 heures; par l'ébullition, le mélange des matières devient de plus en plus intime; il acquiert plus de consistance et de force par la vaporisation de l'eau qui se sépare de la lessive; on ajoute alors 100 à 120 litres de lessive de 15 à 18 degrès que l'on incorpore à la masse par une agitation de 10 minutes environ. On fait encore bouillir quelques heures, et on ajoute 500 grammes de sulfate de fer, qu'on a préalablement fait dissoudre dans quelques litres d'eau bouillante. Par l'addition de ce sel, la pâte savonneuse qui avait été jusqu'alors d'un blanc roussâtre, acquiert instantanément une couleur verdâtre dont l'intensité est d'autant plus grande que les lessives d'empâtage sont plus sulfurées : pour combiner le sulfate de fer avec toutes les parties de la pâte, on la brasse l'espace de quelques minutes; on sait que l'union chimique de l'oxyde de fer avec le sulfure des lessives forme le principe colorant de la marbrure.

Pour obtenir une combinaison plus intime des matières, condition essentielle pour que les huiles ne se séparent pas du mélange au contact des lessives de recuit qu'on emploie pour séparer le savon, on ajoute peu à peu, et en agitant continuellement la pâte savonneuse avec un râble, 100 à 120 litres de lessive douce à 25 degrés; on maintient encore l'ébullition pendant quelques heures; pendant ce temps, la partie aqueuse des lessives s'évapore et la pâte acquiert une consistance de plus en plus ferme en se saturant d'alcali caustique. L'empâtage dure environ 15 heures et produit un savon imparfaitement saturé d'alcali. Pour continuer la cuite, on procède au *relargage* ou séparation des lessives de l'*empâtage*.

OBSERVATIONS SUR L'EMPATAGE.

Quels que soient les soins avec lesquels on procède à cette opération, il peut arriver et il arrive en effet quelquefois, qu'une partie des huiles vient nager à la surface de la pâte. Quand cet effet se produit, on y remédie en versant dans la chaudière une certaine quantité de lessive douce très-pure, à 3 ou 4 degrés, ou même de l'eau, en agitant le mélange. Si ce moyen ne réussit pas pour incorporer les huiles dans la masse saponifiée, on détermine cette incorporation par l'addition de 5 à 6 pour 100 du poids des matières grasses de rognures de savon, et on continue à faire bouillir modérément le mélange jusqu'à ce que la combinaison des matières soit opérée.

Par ces moyens employés séparément ou ensemble, on arrive toujours à incorporer et à combiner dans la pâte saponifiée les huiles qui s'en sont séparées. Nous ferons remarquer que cette incorporation présenterait beaucoup de difficultés si l'on avait employé une certaine quantité de lessives salées à l'empâtage, car la présence du sel marin atténue considérablement l'affinité des matières grasses pour l'alcali. Mais ces inconvénients sont très-rares lorsqu'on opère l'empâtage avec des lessives très-pures et très-caustiques et que l'opération est conduite d'après les principes de l'art.

OPÉRATION DU RELARGAGE OU SÉPARATION.

Lorsque l'empâtage est terminé et que la pâte savonneuse a acquis toute la consistance qu'elle doit avoir, on l'arrose d'une suffisante quantité de lessive de recuit (1) bien limpide (2), marquant de 20 à 30 degrés ; pour rendre l'action des lessives plus directe sur toutes les molécules de savon, on place une large planche sur la chaudière, et un ouvrier, muni d'un râble, se met sur cette planche et agite continuellement la masse de bas en haut, de manière que la lessive que le râble amène à la surface baigne et pénètre chaque molécule de savon.

Quand on remarque que la pâte, jusque-là homogène et visqueuse, se transforme en grumeaux et que la lessive s'en

(1) Dans les savonneries, on désigne sous le nom de *recuits*, les lessives qui ont servi à la cuite du savon. Elles marquent de 20 à 30 degrés à l'aréomètre de Baumé. On s'en sert pour séparer le savon des lessives faibles de l'empâtage.

(2) Pour obtenir ces lessives bien claires et bien limpides, on les passe une ou deux fois sur de vieux marcs de soude brute épuisés à l'eau. E. L.

détache abondamment, c'est une preuve que la masse en est suffisamment abreuvée; arrivée à ce point, l'opération est terminée.

On laisse alors reposer pendant 4 heures au moins; ce temps est nécessaire pour que le savon puisse se séparer des liqueurs aqueuses; on ouvre ensuite le robinet de vidange pour faire écouler les lessives; on doit être attentif à ce que les lessives qui sortent de la chaudière soient toujours claires et limpides; s'il passait du savon, on le reconnaîtrait aisément à l'aspect visqueux et blanchâtre de la matière; on fermerait aussitôt le robinet.

Lorsque les opérations de l'empâtage et de la séparation ont été conduites avec soin, on doit retirer de la chaudière de 700 à 750 litres de lessive limpide marquant froide 17 à 18 degrés; cette lessive, passée sur un vieux marc de soude épuisé à l'eau, peut être employée pour la *madrure* du savon.

L'expérience nous a prouvé que 400 litres de lessive de recuit de 25 à 30 degrés sont bien suffisants pour opérer l'entière et complète séparation d'un empâtage formé de 1,000 kilogrammes d'huile ou de matières grasses, en admettant, toutefois, qu'on ait opéré de la manière et dans les conditions ci-dessus.

La pâte étant privée, par l'opération du relargage, de la lessive faible qu'elle renfermait, est dans des conditions favorables pour la cuite.

DE LA CUITE OU COCTION.

C'est par cette opération qu'on détermine et qu'on complète l'entière et parfaite combinaison des huiles ou des matières grasses avec l'alcali ou oxyde de sodium. La cuite est indispensable pour donner de la dureté et de la consistance au savon : elle en augmente le poids, le dégage de toute odeur désagréable, le rend plus détersif, en empêche la décomposition et permet enfin de le conserver presque indéfiniment sans altération.

Comme nous l'avons déjà dit, on procède à la cuite avec des lessives alcalino-salées, résultant du lessivage d'un mélange de *soude douce*, de *soude salée* et de chaux éteinte (page 314).

Le nombre de services varie suivant la nature des huiles ou des matières grasses qu'on saponifie, et surtout selon le degré de concentration des lessives et leur richesse en alcali pur ou oxyde de sodium. Trois services de lessives suffisent ordinairement pour amener le savon au point de cuite con-

venable ; mais lorsque ce savon est destiné à l'exportation dans les pays d'outre-mer, on lui donne un service de lessive de plus que lorsqu'il doit être consommé en France ou dans les contrées septentrionales de l'Europe ; cet excès de cuisson est nécessaire pour en empêcher la décomposition sous des latitudes où la température est constamment élevée.

1. *Premier service de lessive.*

Les lessives d'empâtage étant entièrement écoulées, on ferme le robinet de vidange et on verse dans la chaudière 350 litres environ de lessive douce ou purement alcaline, de 20 à 25 degrés. On n'allume pas le feu pour ce premier service, car la chaleur de la masse est encore suffisante pour maintenir la pâte fluide ; seulement, un ouvrier, muni d'un râble, monte sur la chaudière et brasse la masse dans tous les sens, afin de mettre en contact toutes les molécules savonneuses avec la lessive neuve. La pâte qui, pendant toute la durée de l'empâtage, était homogène et liée, se trouve transformée en grumeaux flasques et volumineux que la lessive baigne de toutes parts. On agite le mélange l'espace d'une demi-heure environ, et on couvre la chaudière pour conserver la chaleur de la masse. Lorsque la lessive s'est séparée du savon, ce qui a toujours lieu après trois ou quatre heures de repos, on procède à son épinage, c'est-à-dire qu'on la fait écouler en ouvrant le robinet de vidange dont la chaudière est munie.

OBSERVATIONS.

Contrairement à la méthode suivie par plusieurs fabricants qui donnent le premier service avec des lessives alcalino-salées, nous préférons n'employer pour ce service que des lessives douces exemptes de sel marin. En effet, il y a déjà dans la pâte un excès de ce sel que les lessives employées pour la séparation y ont laissé ; comme ces lessives ont pu mettre en liberté quelques portions d'huile imparfaitement combinées dans l'empâtage, les lessives douces, en épurant la pâte de l'excès de sel marin qu'elle renferme, déterminent l'incorporation de ces portions d'huile dans la masse déjà saponifiée. Ce résultat n'aurait pu être atteint si l'on eût employé des lessives *alcalino-salées*.

En outre, on ne rallume pas le feu sous la chaudière pour ce premier service : non-seulement ce serait une dépense inutile, mais encore une chaleur trop intense dans cette période de l'opération, dilate considérablement le savon et peut même le lier avec la lessive.

2. *Premier service de lessive alcalino-salée.*

Ce deuxième service se donne avec des lessives alcalino-salées, dites lessives de cuite. On procède de la manière suivante : Après avoir fait écouler la lessive du premier service, on ferme le robinet de vidange et on verse sur la pâte savonneuse 400 à 450 litres de lessive alcalino-salée à 25 degrés; on allume le feu sous la chaudière, et quand l'ébullition commence à se manifester, on brasse la masse l'espace de 10 minutes, et on fait bouillir très-modérément jusqu'à ce que la lessive ait perdu toute saveur piquante et caustique; cet effet a ordinairement lieu après sept ou huit heures d'ébullition; il se produit à la surface de la pâte une écume noirâtre très-abondante qui persiste pendant toute la durée de la cuite, et ne disparaît entièrement que lorsque le savon est convenablement saturé d'alcali.

Après avoir retiré le feu du fourneau, on laisse reposer pendant trois ou quatre heures, et l'on procède à l'épinage de la lessive usée.

3. *Deuxième service de lessive alcalino-salée.*

Après le premier service de lessives alcalino-salées, on remarque que le savon a pris beaucoup de consistance, mais il est encore visqueux et gras; pour l'amener au point de cuite convenable, on verse dans la chaudière de 450 à 500 litres de lessive alcalino-salée de 28 à 30 degrés; on fait bouillir pendant douze à quinze heures consécutives, ayant soin de brasser la pâte de temps en temps, en y ajoutant d'heure en heure, et pendant l'espace de huit à dix heures, 20 litres environ de lessive de cuite à 28 ou 30 degrés, pour remplacer l'évaporation de la chaudière et compléter la saturation du savon.

C'est ordinairement vers la fin du troisième service que le savon est cuit ou bien près de l'être. Arrivé à ce point, l'écume qui le couvrait a disparu; la pâte est sillonnée de larges fentes, et le bouillon est fort, net et sec; la lessive qui s'élance par des trouées qu'elle fait dans la masse, est claire et parfaitement limpide, quoique colorée; la cuite peut aisément se reconnaître aux indices suivants :

1° Lorsque quelques grains de savon, séparés de la lessive et pressés chauds entre les doigts, forment des écailles minces, dures, se réduisant en poudre quand on les triture dans la main; lorsque le savon présente ces caractères, on a la certitude qu'il est parfaitement cuit.

Si, au contraire, on n'obtenait que des écailles molles,

grasses, onctueuses, adhérant encore à la peau après le refroidissement, ce serait une preuve que le savon ne serait pas suffisamment cuit.

2° Lorsque la lessive amenée par l'ébullition à la surface du savon est encore alcaline, piquante et caustique ; si cette lessive était seulement muriatique et salée, ce serait un indice sûr que le savon ne serait pas entièrement saturé d'alcali.

Si les indices que nous venons d'indiquer, et qui constatent que le savon est parfaitement cuit, n'étaient pas bien évidents, on retirerait le feu de dessous la chaudière, et après une heure ou deux de repos, on ferait écouler la lessive et l'on compléterait la cuisson du savon en le faisant encore bouillir pendant sept à huit heures dans 300 litres de lessive alcalino-salée à 28 ou 30 degrés.

Le savon, arrivé à l'état de coction parfaite, peut être marbré ; mais avant de procéder à cette opération, on retire le feu et on laisse reposer pendant une heure environ pour faire écouler la lessive (1).

OBSERVATIONS SUR LA CUITE DU SAVON.

Nous avons dit que pour une petite cuite de 1,000 kilogrammes d'huile, trois services de lessives neuves étaient ordinairement suffisants pour amener le savon au point de saturation convenable ; mais lorsqu'on opère avec des lessives préparées avec des lessives de recuit, et par conséquent beaucoup moins pures et surtout beaucoup moins riches en alcali pur que celles qu'on obtient par le lessivage des soudes à l'eau, il faut souvent, dans ce dernier cas, donner cinq ou six services pour cuire convenablement le savon.

Mais en résumé, quelle que soit la pureté des lessives, leur richesse alcaline et leur provenance, les caractères essentiels et distinctifs qui annoncent la terminaison de la cuite sont

(1) Nous avons déjà dit que toutes les lessives qui ont servi à la *coction* ou cuite, prennent le nom de *recuits*, et qu'on les emploie pour la séparation après l'opération de l'empâtage. Dans beaucoup de fabriques, ces lessives servent aussi pour la cuite du savon. Pour cela, on les épure d'abord en les passant froides sur des vieux marcs de soude épuisés à l'eau. Cette première filtration leur enlève la portion de matières gélatineuses qu'elles tiennent en dissolution, et les rend claires et limpides. On les repasse ensuite sur des filtres de plus en plus riches en soude, où elles acquièrent plus de force en se saturant progressivement de l'alcali caustique que ces soudes contiennent. Cette méthode, qui est généralement suivie dans les savonneries de Marseille, est à la fois très-rationnelle et très-économique ; car elle permet d'utiliser comme lessive de cuite toutes les lessives de recuit, et cela presque indéfiniment.

E. L.

toujours les mêmes et sont rigoureusement identiques dans tous les cas. Ces caractères, bien définis et bien appliqués, mettront toujours le fabricant à même de surveiller et diriger une cuite de savon d'une manière convenable, car, je le répète, ces caractères ne sont nettement déterminés et bien évidents que lorsque le savon est entièrement cuit.

OBSERVATIONS SUR LES CAUSES QUI PRODUISENT LA MARBRURE DANS LES SAVONS.

Le savon arrivé au point de cuite convenable, se présente sous la forme de grains durs et détachés dont l'agglomération offre l'aspect d'une masse d'un noir bleuâtre dont l'intensité varie suivant la quantité de savon à base d'alumine et de protoxyde de fer contenu dans la masse, et selon que les lessives de cuite sont plus ou moins sulfurées. L'opération de la madrure a pour objet de disséminer les savons d'alumine et de fer dans la masse du savon blanc à base de soude. Pour obtenir ce résultat, on emploie des lessives usées à faibles degrés, et on chauffe légèrement; sous l'influence de la chaleur, les savons métalliques se séparent, et en se divisant dans la masse du savon blanc, s'y combinent très-inégalement et y produisent de petites veines ou marbrures d'un bleu d'autant plus beau, d'autant plus intense et plus vif, qu'on aura opéré sur de plus belles matières, et que l'opération même de la *madrure* aura été exécutée avec plus de soins, d'habileté et de connaissances pratiques.

La réussite de cette opération exige des connaissances pratiques qui ne peuvent bien s'acquérir que dans les fabriques, et que la théorie, même la plus éclairée, est souvent impuissante à suppléer.

Le point essentiel à saisir, c'est de couler le savon aussitôt qu'il présente les caractères que l'expérience a révélé nécessaires pour obtenir une bonne marbrure. L'œil est le meilleur guide à cet égard, car il n'y a point de règles absolument fixes et précises pour se diriger dans cette opération, toujours épineuse, délicate et difficile, même pour les hommes de l'art.

Quant aux lessives les plus convenables pour cette opération, on donne ordinairement la préférence à celles qui proviennent de la séparation ou du *relargage*, comme étant privées d'alcali caustique. Mais on doit préalablement les épurer en les filtrant sur de vieux marcs de soude épuisés à l'eau. On peut également employer pour le même objet les lessives provenant des derniers lessivages à l'eau des soudes qui ont fourni les lessives de cuite.

En général, pour madrer une cuite de savon provenant de la saponification de 1000 kilog. d'huiles, on emploie 600 litres de lessive à divers degrés, mais dont la moyenne correspond à 8 ou 10. On peut employer, par exemple, 200 litres de lessive à 12, 200 litres à 8 et 200 litres à 5 ou 6 degrés. On commence ordinairement par verser dans la chaudière la lessive la plus forte, puis la moyenne, et, enfin, on termine par la lessive la plus faible. Voici d'ailleurs la manière dont on procède dans les fabriques.

DE LA MANIÈRE DE PROCÉDER A L'OPÉRATION DE LA MADRURE.

Ainsi que nous l'avons dit, lorsque le savon est complètement cuit, on retire le feu du fourneau, on couvre la chaudière, et après 1 heure de repos on fait écouler la lessive, cette lessive a une forte concentration; elle doit marquer 28 à 30 degrés. Plus elle est concentrée, plus le savon est dense, et plus aussi l'opération de la *madrure* s'exécute facilement.

Voici comment on procède : un ouvrier projette peu à peu, à la surface du savon, de la lessive épurée et marquant de 10 à 12 degrés, qu'un autre ouvrier répand dans toute la masse avec un râble; quand la pâte a été suffisamment abreuvée de cette première lessive et qu'elle commence à se ramollir, on y ajoute de la même lessive de 8 à 10 degrés, et on continue l'agitation de la masse; on remarque qu'il se produit un changement progressif dans l'état de la pâte. Jusque-là, le savon était en grains durs et concrets, n'ayant entre eux qu'une faible adhérence; mais sous l'influence de lessives successivement plus faibles, et de l'agitation à peu près continuelle de la masse, les grains de savon se ramollissent, s'étendent et deviennent plus souples et plus visqueux; lorsque la pâte est arrivée à ce point, on termine l'opération en se servant de lessives à 5 à 6 degrés; ces lessives doivent être employées peu à peu et avec intelligence, afin de conserver le nerf de la pâte qu'on détruirait par l'emploi d'une trop grande quantité de lessives à faibles degrés. On reconnaît que la pâte est arrivée au point convenable pour être coulée dans les mises (1) quand on voit le savon à demi

(1) On donne le nom de *mises* à des bassins rectangulaires en maçonnerie, en fer ou en bois, dans lesquels on coule le savon qu'on retire de la chaudière. Les dimensions d'une mise sont ordinairement relatives à la capacité de la chaudière pour laquelle elle est destinée. Les mises en maçonnerie servent principalement pour le savon marbré. Leur emploi est général dans les savonneries de Marseille. E. L.

liquide et fondu, nager dans la lessive en grosses molécules de couleur verdâtre (1).

L'opération de la *madrure* dure de 2 à 3 heures, mais avant de couler le savon on verse dans la mise quelques seaux de lessive chaude ayant le même degré que celle qui reste dans la chaudière au moment où on lève la cuite. Cette addition de lessive chaude a pour objet d'empêcher l'adhérence du savon sur le fond de la mise. En voici la cause : les premières parties de savon qui arrivent dans la mise y sont promptement refroidies et adhérent fortements ur le fond; la lessive qui s'en sépare vient au-dessus, de telle sorte qu'en continuant à remplir la mise, la lessive set rouve interposée entre deux couches de savon, l'une inférieure, l'autre au-dessus. La lessive chaude obviant à cet inconvénient, c'est le motif pour lequel nous conseillons de l'employer.

COUPAGE DU SAVON.

Lorsque le savon a acquis une consistance convenable, ce qui a ordinairement lieu au bout de 10 à 12 jours, on le coupe en gros pains ayant la forme d'un carré long du poids de 100 kilogrammes environ. Autrefois on procédait à cette opération en traçant sur la superficie du savon les dimensions exactes qu'on voulait donner aux pains. Tous les pains étant ainsi marqués, on les coupait avec un long couteau à manche horizontal qu'on faisait mouvoir au moyen d'une corde. Cette manière d'opérer était longue, pénible et occasionnait des déchets assez considérables dans le savon. Aujourd'hui, la division du savon dans les mises se fait au moyen de gros fil-de-fer qu'on dispose convenablement dans le fond des mises avant de couler le savon. Quand celui-ci est suffisamment rassis et a acquis une consistance assez forte, on tire chaque fil-de-fer dans la direction des lignes qu'on a préalablement tracées sur la superficie du savon pour déterminer les dimensions exactes que doivent avoir les pains de savon.

L'expérience a prouvé qu'il était avantageux de laisser le

(1) Le degré de la lessive est aussi un indice qui peut servir, dans quelques circonstances, à reconnaître le moment où le savon peut être coulé dans les mises; mais cet indice, rarement employé par les praticiens, n'est ni très-exact, ni très-sûr; il varie d'ailleurs selon la manière dont la cuite a été conduite, et selon la nature et les proportions d'huiles ou de matières grasses qui entrent dans la composition du savon. Lorsque le savon résulte d'un mélange à parties égales d'huile d'olive et d'huile d'arachide, on remarque que la lessive qui reste dans la chaudière après la levée de la cuite, marque, froide, de 15 à 16 degrés. E. L.

savon dans les mises 8 à 10 jours après qu'il a été divisé en contact avec de la lessive de recuit bien filtrée, marquant de 18 à 20 degrés. Par cette immersion, le savon devient plus ferme et plus beau et augmente sensiblement de poids. Nous avons trouvé que cette augmentation était de 1 1/2 à 2 pour 100.

Lorsqu'on veut retirer le savon de la mise, on doit d'abord soutirer la lessive sur laquelle il surnage. Cette lessive étant écoulée, on enlève la porte de la mise et on en retire les gros pains de savon qu'on porte sur une longue et forte table sur laquelle on les divise en briques d'égales dimensions, au moyen d'un fil-de-fer muni d'une poignée à chacune de ses extrémités.

Les briques de savon sont placées au fur et à mesure dans des caisses dites de Marseille, dont les dimensions, en longueur, largeur et profondeur, sont déterminées par le nombre de briques qu'elles doivent renfermer. Généralement, chaque caisse contient 40 pains ou briques de savon dont le poids total varie entre 105 et 110 kilogrammes.

Immédiatement après l'encaissage, le savon n'a pas ce cadre blanc qu'on désigne sous le nom de robe. Cet effet ne se produit que lorsqu'il a séjourné pendant quelques semaines dans les caisses.

Les rognures de savon qui proviennent de l'équarrissage des briques sont introduites dans une nouvelle cuite de savon marbré; c'est ordinairement à la fin de la cuite qu'on les ajoute.

DU RENDEMENT DES HUILES EN SAVON MARBRÉ.

C'est ainsi qu'on désigne le rapport qui existe entre le poids du corps gras employé et la quantité de savon obtenue. Ce rapport dépend essentiellement de la nature même des huiles et de leur état de pureté; il dépend aussi de l'entente plus ou moins parfaite qu'on a de la fabrication et des soins qu'on apporte aux différentes opérations qui doivent amener le savon à l'état commercial.

Pour s'assurer d'un rendement élevé en savon, on doit rechercher les huiles à fabrique de bonne qualité, bien limpides et exemptes de fraude; on doit également employer les soudes brutes les mieux préparées et les plus riches en degrés alcalimétriques, et surtout s'attacher, dans la préparation des lessives, à développer toute la causticité des soudes par l'emploi d'une quantité de chaux suffisante. Pour que la chaux ait toute son énergie, il faut qu'elle soit récemment calcinée et qu'elle tombe en poussière lorsqu'on la mouille avec de l'eau.

Il est, en effet, démontré que les lessives caustiques, c'est-à-dire décarbonatées, ont une affinité beaucoup plus grande pour les matières grasses en général que celles où une partie de l'alcali existe à l'état de carbonate ou sel neutre. Par l'emploi des premières, on arrive à une saturation plus parfaite des acides gras et, par conséquent à un produit plus élevé en savon.

En opérant dans les meilleures conditions, on obtient de 172 à 175 kilogrammes de savon marbré de première qualité par 100 kilogrammes d'huile. Nous devons cependant faire remarquer que dans un travail régulier on arrive bien rarement à ces rendements.

Lorsque les huiles d'olive sont mélangées à d'autres huiles, le rendement varie suivant les proportions respectives de chacune de ces huiles dans le mélange, depuis 155 jusqu'à 165 pour 100 du poids des huiles. Cependant, nous avons remarqué que le mélange, en diverses proportions de l'huile d'arachide avec l'huile d'olive, donne un produit en savon aussi grand que lorsque l'huile d'olive est employée seule.

La quantité de soudes brutes à employer est d'environ 80 à 85 pour 100 du poids des huiles.

La dépense en combustible, pour une cuite de 1,000 kilogrammes d'huile, est de 260 à 300 kilogrammes de charbon de terre.

Les frais généraux d'exploitation et de fabrication sont calculés à raison de 18 fr. 50 à 19 francs par 100 kilog. de matières grasses. En admettant un rendement de 170, chaque 100 kilogrammes de savon ont à supporter (non compris le prix de la matière grasse), pour frais généraux de toute nature, une dépense qui varie entre 10 fr. 95 et 11 fr. 18 centimes.

Sous le rapport de la composition, le savon marbré offre moins de variations que les autres espèces de savons. Il est moins susceptible d'altération et de fraude que le savon blanc. Un savon marbré, bien réussi et bien marchand, ne peut pas renfermer plus de 30 à 35 pour 100 d'eau, tandis que le savon blanc épuré en contient ordinairement 50 et quelquefois davantage.

En effet, la perfection de la marbrure résulte, comme nous l'avons dit, d'une demi-liquidation du savon; il s'ensuit que si, dans le but d'obtenir un rendement plus fort, on liquide plus complètement la masse, le savon noir alumino-ferrugineux, qui est le principe colorant de la marbrure, se sépare. Alors, au lieu d'avoir du savon marbré, on obtient

du savon blanc ou à peu près. On voit par ce qui précède, qu'il existe une relation obligée entre la beauté de la marbrure du savon et la quantité d'eau qu'il contient. Thénard, et après lui, d'autres chimistes, nous ont donné l'analyse du savon marbré. Voici la composition moyenne et à peu près constante de ce savon :

Soude pure.	6
Matière grasse.	64
Eau de composition.	30
Total.	100

Ce savon est moins neutre et moins pur que le beau savon blanc épuré. Il ne peut être, comme ce dernier, employé au décreusage et au blanchissage de la soie, parce que l'alcali qu'il renferme altère toujours cette substance. Pour les usages ordinaires, il est généralement préféré. En l'employant, le consommateur est assuré d'avoir un produit toujours égal en qualité, ce qui est un avantage très-grand. Aussi la confiance que les consommateurs accordent généralement au savon marbré est pleinement justifiée, car ce savon renferme 15 pour 100 de savon réel en plus que le savon blanc.

Comme la fabrication du savon marbré n'est plus aujourd'hui exclusivement concentrée à Marseille, et qu'on fabrique aussi dans d'autres localités françaises et étrangères ce genre de savon, nous croyons que nos lecteurs liront avec intérêt les formules de matières grasses et huileuses qui sont les plus propres à donner un savon marbré de bonne qualité. C'est dans ce but que nous indiquons les mélanges d'huiles et des matières grasses qu'on peut employer pour arriver à une imitation plus ou moins parfaite des produits de la savonnerie marseillaise. Nous avons nous-même opéré un grand nombre de fois d'après ces formules, et les résultats que nous avons obtenus nous ont toujours paru satisfaisants.

Nous ajouterons encore que, dans une infinité de circonstances, le fabricant pourra se procurer, dans de bonnes conditions, une ou plusieurs des matières grasses que nous indiquons, ce qui lui permettra de réaliser d'assez beaux bénéfices sur les produits de sa fabrication.

Les proportions de matières grasses ci-après donnent un savon marbré d'excellente qualité. Ce savon est blanc, sans odeur, et a une très-grande analogie avec le savon de Marseille.

Huile d'olive.	400	kilog.
Huile d'œillette ou d'arachide.	200	
Saindoux d'Amérique.	400	
	1,000	

Opérer la cuite des matières à la manière ordinaire.

Autre mélange.

Huile de palme décolorée.	700	kilog.
Huile de sésame ou d'arachide.	200	
Suif blanc.	100	
	1,000	

Ce savon est très-dur et de bonne qualité. Il est moins blanc que le précédent, et acquiert une légère teinte jaune en vieillissant.

Autre mélange.

Huile d'olive.	200	kilog.
Suif blanc.	600	
Huile d'œillette ou d'arachide.	200	
	1,000	

Les proportions de matières grasses ci-dessus constituent un des meilleurs savons qu'on puisse employer. Il est très-blanc, très-ferme, et d'un usage supérieur au véritable savon de Marseille. Malheureusement, il a une légère odeur de suif qui en restreint la consommation pour l'usage domestique. Il est cependant très-recherché dans certaines contrées.

Autre mélange.

Huile d'olive.	500	kilog.
Huile ou beurre de coco.	100	
Saindoux d'Amérique.	200	
Suif blanc.	200	
	1,000	

Le savon qui résulte de ce mélange est d'une belle blancheur ; il est très-consistant, et son odeur n'est point désagréable, quoique moins suave que celle du véritable savon de Marseille. L'addition de l'huile de coco le rend plus détersif et plus mousseux que les précédents, sans en excepter celui de Marseille.

Dans quelques fabriques de l'intérieur, on fabrique du sa-

von marbré qui a toutes les apparences de celui de Marseille avec les huiles ci-dessous :

Huile d'olive de bonne qualité.	400 kilog.
Huile de sésame ou d'arachide.	600
	1,000

Après l'empâtage, on procède à la cuite de ce savon avec des lessvies alcalino-salées, résultant d'un mélange de 60 parties de soude douce, et de 40 parties de soude salée. Ce savon est de bonne qualité, mais il jaunit en vieillissant, lorsqu'on a employé de l'huile de sésame.

En opérant sur ces diverses matières, la marche des opérations est la même que celle que nous avons décrite pour le savon marbré. On procède à l'empâtage avec des lessives de soude douce, on *relargue* avec des *recuits*, on donne la coction avec des lessives alcalino-salées et on *madre* avec des lessives faibles.

SECTION TROISIÈME.

Savon blanc à l'huile d'olive.

Ce savon est le plus pur qu'on trouve dans le commerce. La presque totalité de celui que l'on consomme en France est fabriqué à Marseille d'où lui vient son nom de savon blanc de Marseille. Il jouit d'une réputation justement méritée ; il est très-employé dans l'industrie et notamment pour le blanchiment des soies écrues. Par son extrême pureté et son peu d'alcalinité, il n'altère nullement le brillant et la souplesse de la soie, ce qui constitue sa supériorité sur toutes les autres espèces de savon.

Pour obtenir ce savon dans toute sa pureté, on saponifie l'huile d'olive par les lessives de soude douce.

On prépare ces lessives comme nous l'avons indiqué pour le savon de Marseille à marbrure bleue, c'est-à-dire en lessivant la soude brute mélangée avec une proportion convenable de chaux ; comme la présence du sel marin rendrait ce savon moins soluble dans l'eau, on ne doit préparer les lessives qu'avec la soude douce ou purement alcaline ; on doit également donner la préférence aux soudes qui contiennent le moins de sulfure ; on évite ainsi une trop grande coloration de la pâte, ce qui rend son épuration plus facile et moins longue.

Les fabricants de savon belges substituent presque tou-

jours le sel de soude à la soude brute artificielle pour la préparation des lessives. Leur savon est ordinairement d'un blanc très-pur. Ils affirment aussi qu'en employant un alcali plus pur et complètement incolore, l'épuration du savon est beaucoup plus facile et le rendement plus avantageux que par les lessives de soude brute. Leur méthode nous paraît logique et rationnelle; nous avons vu il y a quelques années, dans l'usine d'un de nos amis, M. Charles Hammelrath, habile fabricant de savons à Bruxelles, des savons à l'huile d'olive ainsi préparés; ces savons étaient d'une extrême blancheur, très-détersifs, et aussi complètement épurés que les plus beaux savons blancs des fabriques de Marseille.

Indépendamment de la pureté de l'alcali, la nature de l'huile qu'on emploie pour la préparation de ce savon exerce une influence remarquable sur sa consistance et sa blancheur. Pour obtenir de bons résultats, on doit employer les huiles d'olive à fabrique, les plus blanches, les plus limpides et les plus corsées, c'est-à-dire les plus riches en stéarine. Pour la qualité, comme pour la blancheur, on estime particulièrement les huiles de Gallipoli et de la Calabre; celles de la Provence sont aussi très-recherchées, mais leur prix, généralement plus élevé que celui des huiles des autres provenances, en restreint considérablement l'emploi dans la fabrication du savon blanc, ces huiles donnent les meilleures qualités de savon et les résultats les plus avantageux, tant sous le rapport de la consistance et de la blancheur, que sous celui non moins important du rendement.

Dans les fabriques, on mêle quelquefois à l'huile d'olive une proportion plus ou moins considérable d'autres huiles, et notamment d'huile d'arachide; cette dernière étant blanche, n'exerce aucune influence sur la blancheur du savon, mais elle en atténue la consistance et le rend plus soluble et plus mousseux. Bien que ce mélange soit pratiqué par d'honorables et habiles fabricants, nous ne traiterons que de la fabrication du savon blanc préparé dans toute son intégrité, c'est-à-dire par l'huile d'olive et les lessives caustiques de soude douce artificielle.

FABRICATION.

§ 1. EMPATAGE.

Nous supposons qu'on veuille saponifier 1000 kilogrammes d'huile. Pour cette quantité, on doit employer une chaudière de la capacité de 40 à 50 hectolitres, pl. 14, fig. 247.

Après avoir bien nettoyé la chaudière, on y verse 7 à 800 litres de lessive caustique de soude douce à 8 ou 10 degrés qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition Quand la lessive commence à bouillir, on verse dessus les 1000 kilogrammes d'huile, et pour faciliter sa combinaison avec la lessive, on remue continuellement le mélange avec un râble ; on peut prolonger l'agitation une demi-heure après que les dernières portions d'huile ont été introduites dans la chaudière.

Cela étant fait, on porte le mélange à l'ébullition : celle-ci doit être très-modérée pour empêcher la formation d'une trop grande quantité d'écume à la surface de la matière empâtée. Si, malgré cette précaution, le mélange tendait à s'élever, on ralentirait l'action du feu en ouvrant la porte du fourneau ; on pourrait même couvrir le feu avec des cendres ou des escarbilles mouillées. Par ces précautions, l'ébullition devient moins vive, les écumes diminuent et s'affaissent et le mélange bout régulièrement; mais il est essentiellement utile de surveiller attentivement l'opération, car dans l'état de dilatation où se trouve la pâte, il suffit de quelques minutes d'inattention pour qu'elle passe par-dessus les bords de la chaudière.

Une ébullition modérée a encore pour objet de faciliter l'union de l'huile avec la lessive. On reconnaît que cette union est opérée, lorsque la pâte est bien liée, homogène et qu'on n'aperçoit ni huile, ni lessive à sa surface.

Ce résultat obtenu, on verse dans la chaudière de la lessive à un degré plus élevé que la première, à 12 ou 15 par exemple. La quantité de cette lessive ne peut pas être exactement déterminée, mais, on peut sans inconvénient, en ajouter de 25 à 30 litres toutes les demi-heures pour remplacer l'évaporation. Un léger excès de lessive faible dans l'empâtage n'est jamais nuisible, et n'a d'autre inconvénient que de rendre cette opération plus longue et plus coûteuse ; mais par compensation, l'huile se trouve mieux combinée et plus complètement dépouillée de ses parties colorantes et mucilagineuses, ce qui, en définitive, rend le savon plus beau et meilleur.

Après avoir employé de 250 à 300 litres de lessive à 12 ou 15 degrés, on continue à faire bouillir doucement le mélange pendant quelques heures.

En prolongeant ainsi l'ébullition, la pâte se sature lentement et graduellement d'alcali; elle devient plus dense, plus serrée et mieux nourrie.

Enfin, on termine l'empâtage avec 100 litres de lessive à

20 ou 25 degrés qu'on ajoute par doses de 25 litres à la fois, par intervalle de 10 à 15 minutes.

Cette troisième lessive étant versée, on retire le feu du fourneau et on brasse le mélange l'espace d'une bonne demi-heure. Par sa combinaison avec la lessive forte, combinaison qu'on accélère par le brassage, la pâte s'épaissit et acquiert une consistance d'autant plus ferme que l'huile employée est de meilleure qualité.

En opérant dans ces conditions, la durée de l'empâtage est de 10 à 12 heures.

§ 2. SÉPARATION.

On procède à cette opération, comme nous l'avons indiqué pour le savon marbré, c'est-à-dire en versant peu à peu dans la chaudière, de la lessive de recuit parfaitement limpide, marquant de 20 à 30 degrés (1). Pendant tout le temps qu'on verse de cette lessive dans la chaudière, un ouvrier muni d'un râble agite continuellement le mélange. On reconnaît que la quantité de lessive est suffisante quand le savon prend une apparence grumelée. Plus la lessive est concentrée, moins il en faut employer pour obtenir la séparation du savon.

Cette opération terminée, on couvre la chaudière et on laisse reposer 5 ou 6 heures ; on peut même laisser reposer toute une nuit si l'opération a été finie le soir ; dans ce cas, on soutire le lendemain toute la lessive usée qui se trouve réunie au fond de la chaudière, après quoi on procède immédiatement à la cuite du savon.

§ 3. CUITE OU COCTION.

De même que pour l'empâtage, on emploie pour la cuite de la lessive de soude douce aussi pure que possible.

Premier service de lessive.

Après avoir fermé le robinet de vidange, on verse dans la chaudière 5 à 6 hectolitres de lessive douce à 15 ou 18 de-

(1) On pourrait opérer la séparation de ce savon avec des lessives neuves très-concentrées, et le savon n'en serait que meilleur. Mais, dans les fabriques, on emploie généralement les lessives de recuit provenant d'une cuite antérieure de savon blanc. On les clarifie à la manière ordinaire, c'est-à-dire en les passant sur les mélanges de chaux et de soude épuisés à l'eau. Les sels neutres et la faible quantité de sel marin que ces lessives tiennent en dissolution, les rendent plus aptes à l'opération du *relargage* que les lessives neuves. E. L.

grés; on allume le feu au fourneau et on chauffe modérément; lorsque le savon est très-chaud, on retire le feu du fourneau. Cela fait, un ouvrier se place sur une planche posée sur la chaudière et râble fortement le savon pendant 3/4 d'heure ou 1 heure. Par cette agitation, le savon est mis en contact avec la lessive; en se combinant avec l'alcali, il acquiert plus de consistance, en même temps qu'il se dépouille d'une partie notable des sels étrangers qu'il avait absorbés dans l'opération du *relargage*. Rendu plus pur par ce premier lavage, il est plus apte à se combiner avec les lessives concentrées qui doivent l'amener au point de cuisson convenable pour être épuré. Après quelques heures de repos, on fait couler la lessive usée qui provient de ce premier service, qu'on désigne ordinairement, comme nous venons de le dire, sous le nom de lavage.

Deuxième service de lessive.

Pour ce deuxième service, on verse dans la chaudière 4 hectolitres de lessive douce, marquant de 22 à 25 degrés; on rallume le feu et on fait bouillir modérément le mélange l'espace de 8 à 10 heures, en ajoutant toutes les heures 25 litres de même lessive pour remplacer l'évaporation qui a lieu.

Pendant l'ébullition, une écume très-abondante se forme à la surface du savon, mais on en modère le développement en ralentissant, s'il y a lieu, l'action du feu dans le fourneau. Lorsque l'ébullition découvre le savon, on voit qu'il est tout en grain et qu'il baigne dans la lessive. En le pressant entre les doigts, on trouve qu'il a acquis de la consistance, mais il est gras, parce qu'il n'est pas encore complètement saturé d'alcali. Pour l'amener à l'état de parfaite saturation, on retire le feu du fourneau, et après avoir laissé reposer la chaudière pendant quelques heures, on soutire la lessive usée et on donne un troisième service de lessive neuve qui est ordinairement le dernier.

Troisième service de lessive.

On emploie pour ce service, la première lessive forte marquant de 25 à 28° Baumé. Après en avoir versé dans la chaudière 450 litres environ, on rallume le feu au fourneau.

Au bout de 5 à 6 heures d'ébullition, le grain du savon est bien développé et il forme des écailles dures et sèches quand on le presse entre les doigts. On continue à faire bouillir encore quelques heures, et lorsque le savon est arrivé à l'état de saturation, on remarque que l'écume qui le

recouvrait a presque entièrement disparu et que celle qui reste est très-légère et très-blanche. Si l'huile employée est de bonne qualité, il s'exhale de la chaudière une odeur particulière qui rappelle celle de la violette. On peut alors retirer le feu, et après un repos de quelques heures, faire écouler la lessive. Cette lessive, de même que celle des deux premiers services, est mise en réserve pour être employée pour le *relargage* ou séparation d'une nouvelle cuite de savon blanc. Pour l'obtenir parfaitement limpide, on la filtre sur un marc de soude et de chaux, préalablement épuisé à l'eau.

Lorsque le savon a été amené au point de saturation que nous venons d'indiquer, il ne renferme que 16 pour 100 d'eau. Il se présente sous l'apparence d'une masse d'un bleu noirâtre plus ou moins intense. Cette coloration est produite par le mélange, dans le savon blanc, d'une petite quantité de savon à base d'alumine et de protoxyde de fer, et par du sulfure de fer. Pour épurer ce savon et en séparer les substances étrangères, il est indispensable de lui faire subir une dernière opération, connue sous le nom de *liquidation.*

LIQUIDATION.

Pour convertir en savon blanc la masse de savon d'un bleu noirâtre qui reste dans la chaudière, il faut la délayer peu à peu dans des lessives faibles à l'aide de la chaleur. Pour commencer, on verse dans la chaudière de 4 à 500 litres de lessive douce, de 8 à 10 degrés, et on allume le feu au fourneau. Lorsque le savon est très-chaud, on le brasse au moyen d'un râble. Sous l'influence de la chaleur, des lessives faibles et d'une agitation continuelle, son grain s'allonge, se ramollit et paraît à moitié fondu dans la lessive. Arrivé à ce point, on retire le feu, et après quelques heures de repos, on ouvre le robinet de vidange pour faire écouler la lessive réunie au fond de la chaudière.

Par cette première opération, la pâte commence à se dépouiller de la matière colorante et de l'excès d'alcali dont elle est imprégnée, mais elle est encore piquante et caustique. Pour compléter son épuration, on verse dans la chaudière 200 ou 250 litres de lessive douce à 5 ou 6 degrés, et on chauffe modérément en agitant continuellement de bas en haut au moyen d'un râble. Par l'agitation et la chaleur, la pâte devient de plus en plus fluide, mais elle est encore séparée de la lessive. Comme son épuration ne peut avoir lieu que lorsqu'elle est complètement *liquidée,* pour atteindre ce

résultat, on y ajoute de temps en temps quelques seaux de lessive à 2 ou 3 degrés au plus, et on continue à la chauffer en l'agitant avec un râble. Lorsqu'elle est devenue fluide et que les parties du fond que le râble amène à la surface ont une teinte noire et de la viscosité, l'opération est alors terminée, car la couleur noirâtre est produite par la précipitation du savon alumino-ferrugineux, et la viscosité, par la complète *liquidation* de toutes les parties de la pâte. Lorsqu'il en est ainsi, on retire le feu du fourneau, et on place un couvercle sur la chaudière, qu'on recouvre ensuite de couvertures ou de matelas, afin de conserver le plus longtemps possible la chaleur de la masse. Par le repos et la température élevée du mélange, le savon alumino-ferrugineux et l'alcali surabondant se précipitent au fond de la chaudière avec le gras du savon.

Après 36 ou 40 heures de repos, on découvre la chaudière et on enlève soigneusement la couche d'écume qui s'est formée à la surface du savon. Arrivé au véritable savon, qu'on reconnaît aisément à la nature de la pâte, qui est fluide, homogène, bien fondue et d'un jaune doré un peu pâle, on la puise avec de grandes cuillères en fer dont on remplit des cornues qu'on verse au fur et à mesure dans des mises en bois s'ouvrant en quatre parties. Quand on commence à apercevoir le savon noir, on redouble d'attention pour ne pas l'enlever en même temps que le savon blanc épuré, ce qui rendrait nécessairement celui-ci neutre et moins pur. Quand tout le savon blanc a été versé dans les mises, on l'agite avec un râble pour l'obtenir bien égal et bien homogène ; sans l'agitation, il pourrait présenter quelques marbrures et même des taches de lessive : cette opération est donc indispensable.

Lorsque le savon est complètement solidifié dans les mises, on l'aplanit en le battant fortement avec de larges pilons de bois à surfaces plates. Cette opération, généralement pratiquée dans les savonneries de Marseille, a pour but de rendre le savon plus compacte et plus lourd en rapprochant ses molécules dilatées par la chaleur; elle est utile aussi pour remplir les vides provenant de l'air qui se trouve interposé dans le savon. En résumé, le battage du savon dans les mises remplit deux conditions essentielles : 1° il en augmente la pesanteur spécifique en opérant le resserrement de ses molécules; 2° il fait disparaître les porosités qui peuvent y exister.

Quelques jours après cette opération, on ouvre les mises dont les côtés peuvent se séparer. Le bloc de savon qui reste

sur le fond de chaque mise est divisé en plaques par les moyens ordinairement employés dans les savonneries pour ce travail.

Récemment fabriqué, le savon blanc de Marseille est toujours un peu mou. Pour lui faire acquérir cette consistance ferme qu'on recherche dans les savons blancs du commerce, on l'expose pendant quelques jours dans des séchoirs à air libre, où il prend la solidité nécessaire pour être mis en caisse. On doit éviter de l'exposer au soleil ou même à une température trop élevée, car la chaleur lui communique une teinte plus ou moins jaunâtre qui le déprécie toujours à la vente.

Lorsque le savon ne doit pas être vendu immédiatement, on descend les caisses qui le renferment dans les caves de la fabrique. Au bout de quelques semaines, il a acquis toute la blancheur et la solidité qui distinguent les beaux savons blancs de Marseille.

Préparé dans toute son intégrité, le savon blanc à l'huile d'olive constitue, comme nous l'avons déjà dit, le savon le plus pur du commerce. 100 parties de ce savon renferment, terme moyen :

Acides gras.	50.2
Soude pure.	4.6
Eau.	45.2
	100.0

En opérant dans de bonnes conditions, c'est-à-dire en employant l'huile d'olive à fabrique la plus pure et la plus blanche, ainsi que les meilleures qualités de soude douce artificielle, les 1,000 kilogrammes d'huile que nous avons pris pour base de notre opération, donnent en moyenne :

Savon d'écume.	70 à 100
Savon blanc très-pur.. . . .	1,300 à 1,350
Savon noir désigné sous le nom de gras..	300 à 350

Ainsi, on voit par ces chiffres que 1,000 kilogrammes d'huile d'olive ne produisent, comme maximum, que 1,350 kilogrammes de savon épuré, soit 135 kilogrammes par 100 kilogrammes d'huile. Nous pensons que ce rendement serait sensiblement augmenté en substituant les lessives de sel de soude aux lessives de soude brute, comme le font les savonniers belges. Il n'y aurait pas, dans ce cas, production de savon alumino-ferrugineux, et l'on ne serait pas dans la né-

cessité de *liquider* si fortement la pâte pour obtenir son épuration.

Le savon noir alumino-ferrugineux qui reste dans la chaudière comme résidu de l'épuration du savon blanc, est séparé pendant qu'il est encore chaud, des lessives faibles avec lesquelles il est combiné, au moyen de lessives de recuit à 20 ou 25 degrés. On le coule ensuite dans une mise où il se solidifie par le refroidissement.

Dans un travail régulier, on introduit ce savon dans une nouvelle cuite de savon blanc; il fournit, par l'épuration de ce dernier, une nouvelle quantité de savon épuré par la précipitation d'une partie des matières colorantes qu'il renferme.

Cette méthode, bien qu'avantageuse à certains égards, n'est pas cependant sans inconvénients, parce que cette masse de savon noir qu'on introduit à chaque nouvelle cuite de savon blanc, altère toujours la blancheur et la pureté de ce dernier.

Dans les fabriques de Marseille, on emploie ces résidus dans la fabrication du savon marbré.

SECTION QUATRIÈME.

Savon d'acide oléique.

Ce savon, qu'on désigne ordinairement sous le nom de *savon d'oléine*, est le résultat de la saponification de l'acide oléique par la soude.

L'acide oléique forme le résidu de la fabrication de l'acide stéarique. Il contient presque toujours quelques centièmes d'eau (1); il renferme aussi une proportion considérable d'acide margarique et une proportion moindre d'acide stéarique. On ne livre ordinairement au commerce que l'acide oléique provenant de la pression à froid des acides gras. Lorsque la température est au-dessus de + 10° C., cet acide est liquide, d'un brun rougeâtre; son odeur rappelle celle

(1) L'acide oléique est livré à la savonnerie dans des fûts de la contenance de 220 à 225 litres. Chaque fût en contient de 210 à 215 kilog. Nous avons eu l'occasion de remarquer que cet acide est souvent mélangé avec des proportions d'eau qui varient de 3 à 5 pour 100. Cette eau peut y avoir été introduite à dessein ou par des circonstances accidentelles résultant d'opérations mal conduites ou mal surveillées. Quoi qu'il en soit, le moyen le plus simple pour reconnaître cette fraude, c'est de chauffer une dizaine de kilogrammes de l'acide oléique à essayer, à la température de 50 à 60 degrés, et de l'abandonner au repos pendant quelques heures. S'il contient de l'eau, celle-ci se précipite au fond du vase; il ne s'agit plus alors que d'en déterminer la quantité. E. L.

du suif, mais elle est moins forte; sa pesanteur spécifique varie entre 0,920 à 0,940, l'eau étant prise pour 1,000.

Depuis quelques années, on rencontre dans le commerce deux sortes d'acides oléiques : l'acide oléique distillé et l'acide oléique non distillé.

Comme ces acides ont des propriétés très-différentes et qu'il est très-essentiel pour le fabricant de savon de pouvoir les distinguer, nous croyons devoir indiquer les caractères qui peuvent les faire reconnaître.

L'acide oléique distillé a ordinairement une coloration beaucoup plus intense que celui qui n'a pas subi cette opération. Il a en outre une odeur très-prononcée d'huile pyrogénée et empyreumatique, tandis que l'acide non distillé est presque sans odeur.

Mais un moyen de contrôle qui nous paraît encore préférable, parce qu'il est plus exact et plus sûr, consiste à traiter 1 kilog. de l'acide oléique dont on veut déterminer la qualité, par 1 litre de lessive caustique de sel de soude à 30 degrés et à faire bouillir modérément le mélange l'espace de trois ou quatre heures; après avoir retiré la chaudière de dessus le feu, on sépare le savon de l'excès de lessive, et, après avoir bien nettoyé la chaudière, on y verse un quart de litre d'eau que l'on porte à l'ébullition et dans laquelle on fait fondre le savon; quand celui-ci est bien fondu et qu'il présente l'apparence d'une pâte homogène, on le coule dans une petite mise où on le laisse séjourner vingt-cinq ou trente heures.

A l'inspection seule, on reconnaît si le savon provient d'une huile pure ou d'une huile distillée. Dans le premier cas, le savon est dur et sans odeur sensible; sa coupe est lisse et homogène, toutes ses parties sont parfaitement liées.

L'acide oléique distillé produit, au contraire, un savon qui manque de cohérence et d'aggrégation; il ne prend jamais de consistance, et, comme caractères distinctifs de son origine, il a une odeur d'huile empyreumatique tellement prononcée, que cette odeur seule suffirait, à défaut d'autres indices, à le faire reconnaître.

La fabrication du savon d'acide oléique comporte plusieurs opérations distinctes, qui sont :

1° La préparation de la lessive;

2° L'*empâtage de l'huile* (*acide oléique*);

3° La *cuite du savon;*

4° La *liquidation ;*

5° Le coulage du savon, son brassage dans les mises et sa division en pains après refroidissement.

PRÉPARATION DE LA LESSIVE.

La lessive que l'on emploie pour la fabrication du savon d'acide oléique, se prépare avec du sel de soude qu'on doit choisir entièrement exempt de sulfure et au titre commercial le plus élevé. Voici comment on procède :

Nous supposerons que l'on veuille préparer 12 à 1,500 litres de lessive à la fois; pour ces quantités, on introduit 18 ou 20 hectolitres d'eau dans une chaudière en tôle de la contenance de 35 hectolitres environ; on pousse vivement le feu de manière à faire bouillir l'eau rapidement. A mesure qu'elle chauffe, on y ajoute le sel de soude par portions de 40 à 50 kilogrammes à la fois, en ayant la précaution de n'en ajouter une nouvelle portion que lorsque la précédente est entièrement dissoute. On accélère la dissolution en agitant continuellement le mélange avec un râble. On continue ainsi jusqu'à ce que la solution bouillante marque de 27 à 28 degrés à l'aréomètre Baumé; ce qui exige, pour les quantités d'eau indiquées, de 350 à 400 kilogrammes de sel de soude.

Pour transformer le sel de soude (*carbonate de soude*) en soude caustique, on emploie de 30 à 33 pour 100 de chaux nouvellement cuite, c'est-à-dire de 30 à 33 kilogrammes pour 100 kilogrammes de sel de soude. Quelques fabricants mettent la chaux fusée ou en nature dans la solution bouillante; nous avons remarqué qu'il était préférable de la délayer avec une suffisante quantité d'eau, et de verser lentement, et par petites portions, ce lait de chaux dans la liqueur maintenue à l'ébullition. En opérant ainsi, on décompose une plus grande quantité de carbonate de soude, et la lessive se clarifie plus rapidement par le refroidissement. Il est inutile que nous fassions remarquer qu'on doit continuellement agiter le mélange pour maintenir la chaux en suspension dans la liqueur et l'empêcher de s'attacher sur le fond de la chaudière. Toute la chaux étant introduite, l'opération peut être terminée, mais la lessive est beaucoup mieux préparée lorsqu'on soumet le mélange à une légère ébullition de quelques heures.

On retire alors le feu du fourneau; puis, pour éviter que la soude n'absorbe l'acide carbonique de l'air, on couvre exactement la chaudière. Par le repos, la chaux se précipite à l'état de combinaison avec l'acide carbonique du carbonate de soude, et la lessive caustique surnage. Cette lessive marque de 27 à 28 degrés; elle est claire, limpide, incolore. On la décante dans des bacs en tôle ou dans des citernes en

maçonnerie; elle prend le nom de première lessive, ou lessive forte.

Le marc de chaux qui reste dans la chaudière est lavé avec une quantité d'eau à peu près égale à celle de la lessive forte soutirée. Après un brassage d'une demi-heure, on laisse reposer 12 ou 15 heures; au bout de ce temps, on décante la lessive claire : cette lessive marque de 18 à 20 degrés; on la désigne sous le nom de deuxième lessive.

On verse une nouvelle quantité d'eau sur le marc de chaux et on le brasse comme la première fois. Après un repos suffisant, on décante la lessive; cette lessive porte le nom de troisième lessive; elle pèse de 6 à 10 degrés.

Enfin on continue à laver le marc de chaux jusqu'à épuisement complet d'alcali. Les lessives au-dessous de 15 degrés sont employées au lieu d'eau pure, pour opérer de nouvelles dissolutions de sel de soude. Lorsqu'on n'en a pas immédiatement l'emploi, on les évapore jusqu'à 28 Baumé dans une chaudière de fonte et on les réunit à la lessive forte. En procédant comme nous venons de l'indiquer, 100 kilog. de sel de soude produisent de 340 à 360 litres de lessive à 28° Baumé.

FABRICATION DU SAVON D'ACIDE OLÉIQUE.

Nous ne reviendrons pas sur les observations que nous avons faites sur les acides oléiques du commerce; nous dirons seulement que celui qui provient de la saponification des matières grasses par la chaux, est le seul qu'on puisse employer pour la fabrication des savons durs; l'acide oléique distillé ne produit que des savons mous et odorants.

§ 1. EMPATAGE.

L'empâtage est la première opération qu'on fait subir à l'acide oléique : supposons une opération de 1,000 kilog. de cet acide.

La saponification s'opère dans une chaudière en fer, pl. 14, fig. 247, d'une capacité de 30 hectolitres; cette chaudière étant bien nettoyée et bien propre, on y introduit l'acide oléique, qu'on liquéfie en allumant un feu modéré au fourneau; l'acide étant fondu, on verse dans la chaudière 200 litres de lessive neuve à 25 degrés, et 400 litres de lessive de recuit, parfaitement limpide, à 25 ou 30 degrés (1). Par la réaction

(1) Lorsque la lessive de recuit manque, on la remplace par une égale quantité de lessive neuve à 20 degrés Baumé, dans laquelle on fait dissoudre 5 kilogrammes de sel marin par hectolitre. E. L.

des lessives sur l'acide oléique, le mélange se graine, s'épaissit considérablement, et se prend même en masse compacte ; cet effet est dû à la formation spontanée du margarate de soude ; mais à mesure que l'action du feu se fait sentir, les grumeaux disparaissent peu à peu et la masse devient fluide. Lorsque l'ébullition commence à se manifester, une écume considérable se développe à la surface du savon ; on modère cette effervescence, soit en ouvrant la porte du fourneau, soit en remuant continuellement la surface de la pâte, soit, enfin, en versant quelques seaux d'eau froide dans la chaudière. Cette vive réaction est due à l'action du carbonate de soude qui, au contact de l'acide oléique, abandonne son acide carbonique ; cet effet n'aurait pas lieu si on employait des lessives de soude entièrement caustiques, ce qui serait préférable, mais infiniment plus coûteux.

Après que cette première et vive effervescence s'est apaisée, on ferme la porte du fourneau et on continue à faire bouillir très-modérément la chaudière ; on a l'attention de brasser continuellement le mélange, afin de multiplier les points de contact de la lessive avec la masse savonneuse ; car il est bon de remarquer que depuis le commencement de l'opération, le savon est séparé de la lessive.

En continuant l'ébullition, la lessive se concentre de plus en plus par l'évaporation de ses parties aqueuses. La nature de la pâte se modifie ; en se saturant progressivement d'alcali, elle prend de la consistance et se grumelle ; cependant, même lorsque l'empâtage est terminé, la pâte n'a pas la consistance des empâtages ordinaires ; cette différence s'explique par la nature de l'huile sur laquelle on opère ; cette huile (*acide oléique*) est presque entièrement formée de la partie liquide des suifs, c'est-à-dire de la partie la moins susceptible de former des savons durs. Ce n'est qu'après qu'elle est complètement saturée d'alcali, qu'elle peut former un savon très-consistant ; cette remarque peut d'ailleurs s'appliquer, au moins d'une manière générale, à toutes les matières grasses et huileuses où l'oléine se trouve dans des proportions prépondérantes.

Pour les proportions indiquées, la durée de l'empâtage varie de 10 à 12 heures. On reconnaît qu'il est terminé lorsque les grumeaux qui s'étaient formés au commencement de l'opération ont disparu. Alors on retire le feu du fourneau, et après 10 à 12 heures de repos, on fait écouler la lessive (1).

(1) Quoique colorée, cette lessive peut être employée avec avantage pour la *liquidation* du savon d'*oléine*. Comme elle marque ordinairement 20 ou 22 degrés Baumé,

§ 2. CUITE OU COCTION.

Cette opération a pour objet de compléter la saponification de l'acide oléique. Elle est indispensable pour obtenir un savon consistant et de bonne qualité. Pour une petite cuite de 1,000 kilog. d'acide oléique, l'opération dure deux jours. Elle se subdivise en deux services de lessive neuve. Voici comment on procède :

Premier service de lessive.

Après avoir fait écouler la lessive usée de la chaudière, on ferme le robinet et on verse sur la pâte savonneuse 350 litres environ de bonne lessive neuve très-caustique, marquant de 22 à 25 degrés. Ceci étant fait, on allume le feu, ayant soin de le modérer, surtout dans le commencement, car lorsque le savon est en ébullition, il ne faut presque pas de feu pour continuer l'opération : en prolongeant pendant 8 à 10 heures l'ébullition avec le liquide alcalin, on l'épuise graduellement de l'alcali caustique qu'il renferme ; mais comme une ébullition de si longue durée diminue nécessairement le volume primitif de la lessive, on compense cette perte, en versant d'heure en heure dans la chaudière, 18 litres de lessive forte. Lorsque la lessive a perdu, en bouillant avec le savon, sa saveur caustique, et qu'elle ne décèle à la dégustation que la présence des sels neutres, on retire le feu du fourneau, on couvre la chaudière pour conserver la chaleur de la masse ; et après un repos de quelques heures, on ouvre le robinet pour faire écouler la lessive. Cette lessive est fortement colorée en brun et marque, chaude, de 18 à 20 degrés. Elle prend ordinairement une consistance gélatineuse par le refroidissement ; on l'emploie seule, ou mélangée avec de la lessive neuve pour l'empâtage d'une nouvelle cuite de savon d'acide oléique.

Deuxième service de lessive.

Ce service, qui est ordinairement le dernier, se donne avec une lessive neuve marquant de 28 à 30 degrés à l'aréomètre de Baumé. Voici comment on procède :

Après avoir fait écouler toute la lessive usée du premier service, on ferme le robinet et on verse dans la chaudière

on la réduit à 10, en y ajoutant une suffisante quantité d'eau. Pour l'avoir limpide, on la laisse déposer pendant quelques jours, soit dans des bacs en tôle, soit dans des bassins en maçonnerie. Cette lessive ne contenant plus d'alcali à l'état caustique, est plus convenable pour la *liquidation* que les lessives neuves qui font *pousser* le savon au sel. E. L.

300 litres environ de lessive neuve à 28 ou 30; on allume le feu au fourneau; après avoir chauffé pendant 1 ou 2 heures (suivant les saisons), le mélange entre en ébullition : on modère d'abord le feu; mais lorsque, par une ébullition prolongée l'espace de 5 à 6 heures avec la lessive forte, la pâte a acquis plus de consistance et de nerf, et court, par conséquent, moins de danger de s'attacher sur le fond de la chaudière, on pousse alors le feu plus vigoureusement et on ajoute, dès ce moment, d'heure en heure et pendant 6 heures, 10 litres environ de lessive de cuite. Ces additions successives de lessive forte ont pour but de compléter la saturation du savon et de remplacer l'évaporation de la chaudière.

Vers la fin de la cuite, la forte concrétion de la pâte oppose des obstacles à l'ébullition qui ne se manifeste que par intermittence et d'une manière tumultueuse; le bouillon part du fond de la chaudière et soulève des masses considérables de savon qui forment des projections aussi dangereuses qu'imprévues. L'écume qui couvrait le savon a disparu; celui-ci se présente en grains durs et secs, d'une couleur brunâtre; d'ailleurs, la cuite se décèle parfaitement aux indices suivants :

1° Quand on met un peu de savon dans le creux de la main et qu'en le pressant vivement avec le pouce, il forme instantanément des écailles minces et dures qui se détachent de la main sans y laisser de parties adhérentes;

2° Lorsque l'écume qui couvrait la surface du savon a disparu ou qu'elle ne se présente que par places;

3° Lorsque, après 15 heures d'ébullition continue, la lessive est encore piquante et caustique : pour avoir le savon bien grenu, il est convenable que la lessive qu'on extrait de la chaudière, à la fin de la cuite, marque de 28 à 30 degrés Baumé.

Lorsque les caractères que nous venons de définir sont bien évidents, on a la certitude que le savon est complètement cuit, c'est-à-dire saturé d'alcali caustique. On enlève le feu du fourneau, on couvre la chaudière, et après 10 heures de repos, on fait écouler la lessive.

LIQUIDATION.

Voici comment on doit procéder à cette opération. Après avoir soutiré à fond la lessive forte qui a servi à la cuite du savon, on verse dans la chaudière 400 litres de lessive provenant du relargage et marquant de 8 à 10 degrés à l'aréomètre de Baumé. On allume le feu dessous la chaudière; quand l'ébullition commence, un ouvrier, muni d'un râble,

se met à remuer le mélange l'espace d'un quart-d'heure. Toute la masse, à cette époque, éprouve l'action des lessives; le grain du savon s'allonge et se détend, mais après quelques heures d'une légère ébullition, il se refait, mais plus gros, plus visqueux et plus souple; on continue toujours le feu sous la chaudière et on y ajoute de temps en temps quelques seaux d'eau froide que l'on projette aussi également que possible sur toute sa surface; lorsqu'après une ébullition modérée et continuée pendant 4 à 5 heures, la pâte paraît bien homogène et bien fondue, on doit s'assurer du degré de la lessive. Pour cela, on en tire dans une éprouvette et on la met refroidir pour la peser; elle doit marquer de 16 à 18 degrés; au-dessous de 16 degrés, le savon serait trop mou; au-dessus de 18 ou 20, il serait trop ferme et se moulerait plus difficilement.

Dans le premier cas, il suffirait de faire bouillir le savon le temps convenable pour amener la lessive à 16 degrés; dans le second cas, on verserait dans la chaudière, une quantité d'eau suffisante pour avoir le degré convenable.

Quand la lessive de la chaudière marque de 16 à 18 degrés, et que le savon bien fondu forme de petites molécules bien homogènes, on retire le feu du fourneau; quelques minutes après, quand la pâte est sans mouvement, on donne un brassage énergique de 5 à 6 minutes, et après avoir retiré le râble, on couvre soigneusement la chaudière, et on laisse reposer pendant 12 ou 15 heures.

C'est pendant ce repos que s'opère l'épuration du savon et qu'il se dépouille graduellement de l'excès de matières salines et de lessive qu'il renferme; mais pour que son épuration soit complète, il est important de conserver la chaleur de la masse le plus longtemps possible, car si le refroidissement du savon se faisait trop rapidement, la lessive s'en séparerait imparfaitement et le savon serait moins neutre et moins pur. C'est pourquoi il convient de couvrir très-exactement la chaudière, non-seulement avec un couvercle en bois, mais encore avec de forts tapis. On évite ainsi une trop grande déperdition de chaleur. Toutes choses égales, d'ailleurs, le savon sera d'autant plus beau qu'il aura reposé plus longtemps.

§ 3. COULAGE DU SAVON.

Lorsque le savon a reposé douze à quinze heures, on découvre la chaudière; après avoir enlevé avec une écumoire une très-légère couche d'écume à la surface, on remarque une pâte douce et épaisse, mais fluide et d'une odeur agréa-

ble : c'est le savon. On le puise dans la chaudière avec de grandes cuillères en fer dont on remplit des cornues, qu'un ouvrier verse à mesure dans les mises. Cette opération doit s'effectuer avec précaution, pour éviter d'introduire de la lessive dans le savon. Pour obtenir une pâte égale et homogène, on a bien soin de brasser le savon dans les mises ; il faut que le brassage soit continué jusqu'au moment où la pâte est devenue très-épaisse et presque froide ; sans cette précaution le savon serait inégal et taché.

Au bout de 8 à 10 jours, on ouvre les mises, et on divise le savon en plaques à l'aide d'un fil-de-fer ; ces plaques sont ensuite subdivisées en pains carrés du poids de 4 kilogrammes environ.

Lorsque le savon doit être estampillé, on divise ces pains en cubes du poids de 500 grammes que l'on met sécher sur des clayons. Pendant l'été, on les expose dans un séchoir à air libre, mais l'hiver ou dans les temps pluvieux, on les sèche dans un séchoir à air chaud.

Quand les morceaux de savon sont suffisamment secs et pendant qu'ils sont encore un peu élastiques, on les moule dans une matrice en fonte de cuivre gravée intérieurement. Par la pression, les empreintes de la matrice se reproduisent sur chaque morceau de savon. On peut voir à la page 146 de mon *Traité de la fabrication des Savons* (1), la description que j'ai donnée d'une de ces machines. Lorsque les morceaux de savon sont moulés, on les ébarbe et on les met dans des caisses en bois blanc, connues dans le commerce sous le nom de *tambour*. Chaque caisse renferme 100 morceaux de savon, dont le poids légal est de 50 kilogrammes.

Ainsi préparé, le savon d'oléine est d'un jaune-brun, mais il blanchit quelque temps après sa fabrication, surtout par son exposition à l'air. Sa consistance est d'abord un peu molle, mais elle devient très-ferme au bout de quelque temps. Lorsqu'il est bien préparé, ce savon est très-détersif et très-doux ; il produit au savonnage une écume grasse, tenace et très-abondante ; il convient spécialement pour le foulage des draps ; c'est de tous points un des meilleurs savons qui existent, car il est essentiellement formé de la partie la plus soluble des corps gras.

Nous donnons ci-dessous, le compte de fabrication d'une cuite de *savon d'oléine*, composée de 1000 kilogrammes d'acide oléique.

(1) Cet ouvrage fait partie de l'*Encyclopédie-Roret*.

Acide oléique, 1000 kilog. à 85 fr. les 100 kilog.	850 fr.	
Sel de soude à 85 degrés, 330 kilog. à 60 fr. les 100 kilog.	198	
Chaux pour la préparation de la lessive caustique, 115 kilog. à 2 fr. 25 les 100 kilog.	2	60
Houille pour la préparation de la lessive et la cuite du savon, 400 kilog. à 4 fr. les 100 kil.	16	
Caisses pour loger le savon.	24	
Frais divers et main-d'œuvre..	26	
Total des dépenses. . . .	1116	60

Produit.

Savon, 1550 kilog. à 82 fr. les 100 kilog.	1271	
Escompte 5 pour 100..	63	35
Produit net de la vente. . . .	1207	65
Bénéfice.	91	05

On saponifie quelquefois l'acide oléique avec des suifs communs ou des graisses animales. Les proportions de ces matières sont ordinairement de 30 à 40 pour 100 du poids de l'acide oléique. Le savon est alors plus ferme, plus blanc et plus beau.

La nature de ce traité ne nous permet pas d'entrer dans des développements plus étendus sur la fabrication des savons. Les personnes que ce sujet intéresse, pourront prendre connaissance de mon *Traité théorique et pratique de la fabrication des Savons*. Cet ouvrage, qui a paru en 1859, fait partie de l'*Encyclopédie-Roret*.

SECTION CINQUIÈME.

Fabrication de la colle-forte.

Dans les arts, on prépare la colle-forte par deux procédés différents. Le premier, qui est le plus ancien, consiste à traiter par l'eau bouillante les peaux des animaux, les tendons, les cartilages, le tissu cellulaire, et en général les substances aussi nombreuses que variées, que l'on désigne dans les fabriques sous le nom de *colles-matières*. Le second procédé, plus récent et industriellement plus économique, est fondé sur le traitement des os par l'acide chlorhydrique très-étendu. Cet acide dissout les sels calcaires et magné-

siens qui forment la partie solide des os et en isole le tissu organique. Pour transformer ce tissu en colle-forte, il suffit de le traiter par l'eau bouillante ou par la vapeur d'eau, dans des appareils spéciaux.

Conformément à cet exposé, nous diviserons la fabrication de la colle-forte en deux parties : la première comprendra la colle extraite des *colles-matières* ; la seconde, celle extraite des os par l'acide chlorhydrique.

PREMIER PROCÉDÉ.

FABRICATION DE LA COLLE-FORTE AVEC LES COLLES-MATIÈRES

L'extraction de la colle-forte par ce procédé exige sept opérations distinctes.

1° La préparation des matières par la chaux : cette opération est connue dans les fabriques sous le nom d'*échaudage*; 2° l'extraction de la solution gélatineuse; 3° la *clarification* ; 4° *l'entonnage* ou *coulage* ; 5° le *découpage*; 6° la *dessiccation*; 7° le *lustrage*.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Ces matières, qu'on désigne aussi sous le nom de *matières-colles et gélatineuses* consistent, comme nous l'avons vu plus haut, en tendons, cartilages, débris de peaux, oreilles, tissus cellulaires, etc. A l'état frais, elles contiennent du sang, de la chair musculaire, de la graisse et autres matières facilement putrescibles qui en activent la décomposition, surtout dans les temps chauds. Pour prévenir leur putréfaction et pouvoir les conserver sans altération, il est indispensable de leur faire subir une préparation préalable connue dans les fabriques sous le nom d'*échaudage*.

1. ÉCHAUDAGE.

A cet effet, lorsque ces matières arrivent à la fabrique à l'état *frais*, on les plonge aussitôt dans un lait de chaux vive, dans des cuves ou des fosses en maçonnerie. La durée de l'immersion varie de 10 à 15 jours; mais pendant cet espace de temps, il est important de renouveler plusieurs fois le lait de chaux, car, par son contact avec l'air, cette base en attire l'acide carbonique et forme du carbonate de chaux, lequel est sans action sur les substances putrescibles qu'on se propose de détruire.

Lorsqu'on juge que les matières sont suffisamment macérées, on les retire des vaisseaux qui les contiennent et on les lave à grande eau, afin de les débarrasser de l'excès de

chaux dont elles sont saturées et de quelques produits solubles qui se sont formés pendant la macération. On doit continuer les lavages jusqu'à ce que les dernières eaux cessent de blanchir, ou mieux jusqu'à ce qu'elles ne forment plus de précipité blanc par l'oxalate d'ammoniaque.

Après le lavage, les matières sont mises à égoutter soit dans de grands paniers en toile métallique, soit sur des dallages présentant une forte inclinaison pour l'écoulement des eaux. Lorsque ces matières ne doivent pas être transformées immédiatement en gélatine, on les étend sur des châssis en corde pour les faire sécher, puis on les emballe dans des tonneaux pour s'en servir à mesure des besoins de la fabrication. Ainsi préparées, elles peuvent se conserver pendant plusieurs mois sans altération (1).

L'emploi de la chaux pour la préparation de ces matières réalise plusieurs avantages importants : 1° elle les préserve de toute altération ultérieure ; 2° elle en sépare le sang, les parties molles, le poil et toutes les substances impropres à la production de la gélatine ; 3° elle dilate les pores du tissu cellulaire et facilite la dissolution de la matière gélatineuse dans l'eau bouillante.

2. EXTRACTION DE LA COLLE.

L'extraction de la colle est une opération délicate et qui exige des soins particuliers. Parmi les divers appareils employés pour cette extraction, les meilleurs sont incontestablement ceux où l'on remplace le chauffage à feu nu par la vapeur d'eau. On obtient ainsi plus facilement et plus économiquement des produits moins colorés, moins odorants, plus abondants et plus purs. Ces considérations, que M. F. Malepeyre a développées dans son *Traité de la fabrication des Colles* (faisant partie de la collection des *Manuels-Roret*), avec toute l'autorité de son talent, n'ont pas encore prévalu contre l'esprit de routine qui entrave les progrès de cette belle branche d'industrie. Aussi, sauf quelques rares exceptions, la plupart des fabricants continuent à se servir des anciens appareils. Parmi ces derniers, celui que nous avons représenté pl. 15, fig. 267, et dont nous empruntons la description à M. F. Malepeyre, paraît fournir les meilleurs résultats pratiques.

(1) Dans les grands centres industriels, ces matières sont souvent préparées dans des établissements spéciaux pour être livrées aux fabricants de colles. Mais ordinairement ceux-ci préfèrent les préparer eux-mêmes, ce qui leur permet de réaliser le bénéfice que cette opération procure et, ce qui est plus important, faire un choix plus judicieux des matières les plus productives en colle. E. L.

« A, chaudière en cuivre à fond bombé et à double fond, qu'on remplit comble avec des *matières-colles*. Cette chaudière est chauffée par un foyer B, dont la flamme et les produits gazeux passent sous un réservoir à eau chaude C, placé sur leur trajet avant qu'ils se rendent dans la cheminée D, qui sert à les évacuer. L'eau chaude de ce réservoir coule dans la chaudière par le robinet E, et celle-ci est elle-même pourvue d'un robinet F, par lequel on fait couler la solution gélatineuse préparée dans la chaudière d'extraction A, doucement et peu à peu dans la chaudière basse G, qui est pourvue d'un couvercle et qui a un foyer supplémentaire H, pour pouvoir, au besoin, y concentrer les solutions et leur donner la densité convenable pour certaines qualités. Cette chaudière basse est pourvue d'un robinet I, qui sert à l'écoulement de la colle dans les moules ou dans des seaux.

» La chaudière d'extraction A se chauffe à la houille, ou mieux au bois, et, en général, le feu doit y être doux et ménagé, pour ne pas détériorer la colle, mais en même temps assez vif pour que l'opération, dans plusieurs cas, se prolonge le moins possible.

» La grandeur de la chaudière dépend de l'importance de la fabrique ou de la quantité de matière qu'on veut fondre en une seule fois; mais un diamètre de 1m.30 à 1m.50 dans le haut, et une profondeur de 1 mètre, qui lui donnent une capacité de 1m.50 cube, paraissent être des dimensions assez convenables. »

Pour procéder à l'extraction de la colle-forte au moyen de cet appareil, on commence par remplir la chaudière A, d'eau limpide aux deux tiers de sa hauteur; on la charge ensuite de *colles-matières* préparées comme il est dit dans le paragraphe précédent (1), de manière que lesdites matières forment une espèce de couronne de 12 à 15 centimètres au-dessus des bords de la chaudière. Tout étant ainsi disposé, on allume le feu du foyer B, et on porte rapidement à l'ébullition. Par l'action de la chaleur, la gélatine se dissout graduellement; les matières s'affaissent peu à peu et se trouvent bientôt complètement immergées. Dès ce moment, il se forme à la surface du liquide gélatineux une écume abondante produite par la graisse qui s'est séparée des matières fondues; on enlève soigneusement cette écume au moyen

(1) Lorsqu'on opère sur des *colles-matières* à l'état sec et passées à la chaux, on doit, avant de les employer, les faire macérer dans l'eau froide pendant plusieurs jours. On les lave ensuite dans une eau courante. Cette préparation les ramollit et les gonfle, et rend leur fonte plus facile lorsqu'on les traite par l'eau bouillante. E. L.

d'une écumoire, et on la verse à mesure dans un cuvier en bois blanc où elle se solidifie (1). Pendant toute la durée de l'opération, on maintient le mélange à une douce ébullition; et pour accélérer la dissolution des matières, on les brasse de temps en temps, afin de les maintenir en suspension dans le liquide gélatineux bouillant. De plus, pour obtenir des solutions aussi homogènes que possible, on soutire, tous les quarts-d'heure, quelques seaux de liquide par le robinet F, et on le répand à la surface.

Pour obtenir les différentes espèces et qualités de colles-fortes qu'on trouve dans le commerce, on suit deux méthodes différentes : la première, qui est basée sur le fractionnement des produits à diverses époques de l'opération, a l'avantage très-grand de permettre de soutirer la solution gélatineuse à mesure qu'elle se forme, et de la soustraire à l'altération inévitable qu'elle éprouverait par une ébullition prolongée jusqu'à la fonte complète des *matières-colles*.

Pour opérer suivant cette méthode, on soutire de temps à autre de la chaudière, une petite quantité de la solution gélatineuse bouillante qu'on verse dans une soucoupe. Si elle se prend en une gelée consistante pendant son refroidissement, le moment est arrivé d'opérer le soutirage. Mais avant de procéder à cette opération, on couvre le feu et on laisse reposer une demi-heure environ; au bout de ce temps, on ouvre le robinet F placé entre le fond et le faux-fond, et on fait couler très-lentement la solution dans la chaudière à clarification G, maintenue à une température voisine de + 100° C., au moyen de l'eau bouillante, qu'on retire quelques instants avant d'y verser la solution de gélatine. Ordinairement, cette chaudière est entourée de corps mauvais conducteurs du calorique, tels que charbon, cendres, etc. Cette précaution a pour objet d'empêcher une trop grande déperdition de chaleur; car si le refroidissement était trop rapide, le liquide gélatineux deviendrait trop visqueux avant d'avoir laissé déposer les corps étrangers qu'il tient en suspension.

Après 5 à 6 heures de repos, on soutire la solution claire et on la verse dans des moules où elle se solidifie. Nous reviendrons ailleurs sur les détails de cette opération.

Pendant la clarification de la solution gélatineuse, on fait arriver sur les *colles-matières* qui restent dans la chaudière

(1) Cette écume contient une quantité notable de matière graisseuse mélangée à d'autres corps étrangers. Pour en extraire la graisse, on la chauffe jusqu'à fusion, et on la filtre sur un tamis de crin. E. L.

de cuite, de l'eau chaude du réservoir supérieur C, mais en quantité moins considérable que pour le premier traitement. Pour continuer l'opération, on active le feu sous la chaudière et on maintient le mélange dans un état de légère ébullition. Sous l'influence de la chaleur, l'eau dissout une nouvelle quantité de gélatine; le liquide devient de plus en plus visqueux; lorsqu'on remarque qu'il se prend en masse par le refroidissement (ce dont on s'assure en en mettant refroidir un petit échantillon, comme nous l'avons déjà indiqué), on le soutire de la chaudière par le robinet de vidange F, et on le reçoit comme la première fois dans la chaudière à clarification G, de laquelle on a préalablement retiré la première solution pour la couler dans les moules.

Après ce deuxième traitement par l'eau, les *matières-colles* ne sont point complètement dissoutes, mais leur volume a diminué de plus des trois quarts. Pour les épuiser de la plus grande partie de la gélatine qu'elles contiennent encore, on leur fait subir une nouvelle ébullition avec de l'eau, qu'on prolonge, cette fois, pendant 7 à 8 heures, ou mieux jusqu'à ce que le liquide ait acquis un degré de concentration suffisant pour se solidifier par le refroidissement. Si on remarque que la quantité de matière n'est pas suffisante pour l'amener à cet état de concentration, on ajoute dans la chaudière une certaine quantité de rognures de colle d'une opération antérieure, et on continue à faire bouillir jusqu'à ce que le liquide ait atteint le degré voulu. Ce résultat obtenu, on le fait couler dans la chaudière à clarification.

Cette solution est beaucoup plus colorée que celles obtenues par les deux premiers traitements. Elle laisse difficilement déposer les matières étrangères qu'elle tient en suspension; aussi est-on dans la nécessité d'y ajouter une certaine quantité d'alun en poudre pour en opérer la clarification. La quantité de ce sel varie de 100 à 150 grammes par 100 litres de solution. On le projette peu à peu dans la chaudière en brassant le liquide avec un râble. Au bout de quelques minutes d'agitation, on retire le râble, on couvre soigneusement la chaudière et on laisse reposer. La petite quantité de chaux qui se trouve dans la colle, décompose l'alun en se combinant avec son acide pour former du sulfate de chaux qui se précipite. L'alumine mise en liberté se précipite également, mais comme elle se trouve à l'état de gelée, elle entraîne avec elle toutes les matières étrangères en suspension dans le liquide gélatineux.

Quant au résidu qui reste dans la chaudière après le troisième traitement des matières par l'eau, ce résidu n'a plus

qu'une bien faible valeur. Cependant, si on désire en extraire le liquide qu'il contient, on le place dans des sacs de toile et on le soumet encore chaud à l'action d'une bonne presse. Le liquide qui provient de cette pression peut être employé au lieu d'eau dans une opération suivante; mais on ne peut l'utiliser qu'à la troisième extraction, pour la fabrication des colles de qualités inférieures.

Il est évident qu'en procédant comme il vient d'être dit, on doit obtenir des colles de qualités différentes. Celle de première extraction se distingue par des qualités réellement supérieures. Elle est peu colorée, parfaitement transparente, inaltérable à l'air sec, et jouit de la plus haute ténacité. Dans le commerce, on la désigne ordinairement sous le nom de *colle de Flandre* ou *de Hollande*, car, pendant bien longtemps, les Hollandais ont été nos maîtres dans cette fabrication. La colle de deuxième extraction, quoique plus colorée et moins translucide que la précédente, est néanmoins très-appréciée et a des emplois très-étendus dans les arts.

Enfin, la colle de troisième extraction est nécessairement moins estimée que les deux premières : elle est aussi moins transparente, plus colorée et moins tenace. Cependant, elle est d'une qualité supérieure à celle des colles obtenues par la deuxième méthode d'extraction dont nous ne dirons que quelques mots.

Cette méthode, qui est d'origine anglaise et dont M. Givet, fabricant de Lyon, a préconisé les avantages et l'économie, est impropre à donner des produits de qualité supérieure. Elle consiste à introduire dans la chaudière d'extraction A, pl. 15, fig. 267, les *colles-matières* et de les faire bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que leur dissolution soit à peu près complète. Pendant l'opération, on enlève à l'écumoire la graisse qui vient nager à la surface; et, comme dans le premier procédé, on brasse de temps à autre afin d'obtenir une solution gélatineuse d'une homogénéité aussi complète que possible.

Lorsque la fonte est opérée et que la solution est arrivée au point de concentration voulu, on y ajoute les rognures de colle d'une opération précédente. Après cette addition, on fait encore bouillir quelque temps, puis on retire le feu. Au bout de trois quarts-d'heure ou d'une heure, on soutire la solution gélatineuse et on la reçoit dans la chaudière inférieure G. Comme cette solution est trouble et colorée, on la clarifie en y ajoutant de l'alun en poudre dans la proportion de 400 grammes par hectolitre. On porte de nouveau le liquide à l'ébullition au moyen du foyer supplémentaire H, placé sous

cette chaudière, et on fait bouillir à petit feu l'espace d'une heure environ. Ce temps écoulé, on retire le feu, on couvre soigneusement la chaudière et on laisse déposer pendant 5 à 6 heures. On soutire ensuite par le robinet I, la solution gélatineuse, clarifiée et limpide, dans des moules où elle se solidifie par le refroidissement.

Comme après un premier traitement à l'eau bouillante, les *matières-colles* ne sont point complètement dissoutes, on leur en fait subir un second, mais avec une quantité d'eau beaucoup moindre. Le liquide gélatineux qui provient de ce traitement a une concentration trop faible pour donner un produit solide. Dans un travail continu, on l'utilise dans une opération ultérieure pour la fonte des *colles-matières*.

L'infériorité relative de cette méthode d'extraction sur la première, basée sur le fractionnement des produits, est depuis longtemps connue des praticiens. Il est aujourd'hui bien reconnu qu'une ébullition trop longtemps prolongée altère la gélatine, la colore, et diminue considérablement son adhérence et sa ténacité. Aussi la colle ainsi obtenue est peu appréciée ; et malgré les estimables efforts que M. Givet a faits pour en perfectionner la fabrication, cette colle est encore loin d'avoir les propriétés des colles dites de *Hollande* et de *Flandre*.

Il nous resterait à parler de l'entonnage, du découpage et de la dessiccation de la colle ; mais comme ces diverses opérations seront décrites à la suite de la fabrication de la colle extraite des os, pour ne pas tomber dans des redites, nous y renvoyons le lecteur.

100 parties en poids de colles-matières sèches, rendent suivant leur qualité, de 40 à 60 parties de colle-forte. Nous ferons remarquer que le plus ou moins de soins qu'on apporte dans la fabrication peuvent augmenter ou diminuer les rendements.

SECOND PROCÉDÉ.

COLLE-FORTE EXTRAITE DES OS.

Il existe deux procédés pour fabriquer la colle-forte avec les os, le premier, qui est aujourd'hui peu usité, parce qu'il donne un produit altéré et de qualité inférieure, consiste à soumettre les os concassés et préalablement dégraissés à l'action de l'eau ou de la vapeur d'eau sous une haute pression. La gélatine se dissout et forme avec l'eau une dissolution homogène qu'on extrait de l'appareil, lorsqu'elle a acquis le degré de concentration voulu.

Le second procédé, qui est une des plus remarquables innovations de la chimie moderne, consiste à traiter les os par l'acide chlorhydrique très-faible, pour isoler le tissu organique des sels calcaires et magnésiens. Ce procédé étant le seul industriel, est aussi le seul que nous décrirons.

FABRICATION DE LA COLLE-FORTE PAR LES OS.

La fabrication de cette colle exige plusieurs opérations distinctes que nous décrirons dans l'ordre où elles se produisent dans le travail.

1. CHOIX DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Tous les os ne sont pas également avantageux pour cette fabrication. On préfère généralement ceux qui offrent le plus de surface sous la moindre épaisseur, car dans ces conditions, ils sont plus facilement attaquables par l'acide. On peut, à cet égard, les classer comme il suit :

1° Les os de têtes de bœufs et de vaches; on les désigne dans le commerce sous le nom de *canards*, ceux des têtes de moutons viennent immédiatement après.

2° Les os de l'intérieur des cornes de bœufs et de vaches connus sous le nom de *cornillons*. Leur contexture poreuse les rend facilement attaquables par l'acide.

3° Les os de jambes des moutons, les os plats des côtes de bœufs dits *dentelles des boutonniers*.

Lorsque le prix de ces matières est trop élevé, on leur substitue les os des autres parties de la charpente des animaux; mais cette substitution est rarement avantageuse pour le fabricant.

2. PRÉPARATION DES OS.

Après avoir choisi les os les plus convenables, on leur fait subir une première opération, qui consiste à les séparer des parties qui contiennent peu de gélatine. Les têtes ou *canards* proviennent des abattoirs où on les dépouille de la partie charnue; les *cornillons* sont achetés aux tanneurs, et sont assez ordinairement adhérents à la base du crâne; les têtes de mouton et les os des pieds sont également fournis par les abattoirs.

On sépare des têtes les os propres du nez, qui sont vendus à ceux qui travaillent les os; et, à cet effet, on enlève la partie postérieure de la tête, puis on la fend verticalement dans le reste de sa longueur, en ayant soin d'enlever ensuite les dents, cette partie ne donnant que peu de gélatine.

Les menus qui en résultent sont employés à la fabrication

du charbon animal. Les cornes sont séparées du crâne, auquel elles sont adhérentes, travail qui se fait au moyen d'une hachette bien acérée.

3. EXTRACTION DE LA MATIÈRE GRASSE.

Les os préparés comme il vient d'être dit, sont portés dans une chaudière où on les fait bouillir avec de l'eau pour en extraire la graisse. Ayant déjà décrit cette opération dans le premier volume, pages 294 et 295, nous y renvoyons le lecteur.

Après ce dégraissage, les os sont retirés de la chaudière et mis à égoutter soit dans des corbeilles, soit sur une aire dallée présentant une forte inclinaison pour l'écoulement des eaux. Ils sont alors dans les conditions voulues pour être traités par l'acide.

4. TRAITEMENT PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Cette opération est très-délicate et a été pendant longtemps l'écueil de cette fabrication. Elle a pour objet d'isoler le tissu cellulaire des sels calcaires et magnésiens qui l'enveloppent. Dans les fabriques, on obtient ce résultat en opérant comme il suit :

Après le dégraissage et l'égouttage, les os sont mis à macérer dans des cuves en bois blanc (pl. 14, fig. 252), dans de l'eau acidulée avec 0,20 à 0,25 de son poids d'acide chlorhydrique du commerce. On laisse ce liquide avec les os jusqu'à ce que ceux-ci soient parfaitement ramollis, ce qui exige de 8 à 10 jours. Au bout de ce temps, on soutire la liqueur par un robinet placé au niveau du fond de chaque cuve. Après avoir fermé le robinet, on remplace le liquide écoulé par une quantité équivalente d'eau acidulée par 2 ou 3 centièmes de son poids d'acide chlorhydrique. Ce deuxième traitement a pour but de compléter la dissolution des sels calcaires et autres, résultat qui se trouve atteint, dans les conditions possibles, après une macération de plusieurs jours dans la nouvelle liqueur.

Après ces deux traitements par l'acide, les os sont devenus élastiques, transparents, et ont acquis la propriété très-remarquable de se transformer en gélatine lorsqu'on les traite par l'eau bouillante; mais avant de leur faire subir cette transformation, on doit en éliminer l'acide qui se trouve interposé dans leur tissu, ce qui exige une opération spéciale que nous décrirons dans le paragraphe suivant.

Pour les deux traitements, on emploie un poids d'acide chlorhydrique à 22, à peu près égal à celui des os.

Dans les commencements, on employait l'acide chlorhydrique à un degré de concentration très-élevé; c'est uniquement à cette cause qu'on doit attribuer l'insuccès de plusieurs établissements. Aujourd'hui que la théorie dirige la pratique, nos fabricants savent très-bien que pour ne pas altérer le tissu cellulaire, ils ne doivent employer que de l'acide très-étendu et ne marquant jamais au-delà de 6° Baumé. Ils savent également que les grandes chaleurs de l'été sont peu favorables à la fabrication de la colle par ce procédé; et que dans toutes les saisons, il est avantageux pour les rendements, de placer les cuves de macération à l'abri du soleil ou de la chaleur des fourneaux.

Les liqueurs qui ont servi au traitement des os, contiennent encore une certaine quantité d'acide libre. Pour utiliser cet acide, on les emploie au commencement d'une nouvelle macération de matières neuves. Lorsqu'elles n'ont plus d'action, on les jette ou on les emploie comme engrais (1).

5. TRAITEMENT PAR L'EAU DE CHAUX ET LAVAGES.

Lorsque les os sont ramollis au point convenable pour pouvoir se transformer en gélatine, on soutire les eaux acides et on les remplace par une égale quantité d'eau froide. Au bout de quelques heures, on soutire le liquide et on porte les os dans des cuviers remplis aux deux tiers d'eau fraîche. On les y laisse en macération l'espace de 5 à 6 heures, puis on fait écouler le liquide.

Ces lavages ont pour objet d'éliminer l'acide chlorhydrique et le phosphate acide de chaux contenus dans le tissu des os; mais ce résultat ne peut être complètement atteint par l'emploi de l'eau pure. Aussi, lorsque les os ont subi deux lavages avec ce liquide et qu'ils sont bien égouttés, on remplace le liquide soutiré par de l'eau de chaux bien limpide, qu'on renouvelle une fois par jour et pendant quatre jours. La petite quantité de chaux tenue en dissolution dans l'eau, sature l'acide chlorhydrique resté dans les os, qui, après ce traitement, ne manifestent plus aucune réaction acide. Enfin, pour compléter leur épuration, on les soumet à deux lavages, le premier avec une eau très-légèrement aci-

(1) Ces liqueurs peuvent être employées très-utilement pour en extraire du phosphore par la décomposition du phosphate acide de chaux qu'elles renferment. Nous avons indiqué, dans le premier volume, page 173, 174 et 175, la manière de procéder à l'extraction de ce produit. Suivant M. Fleck, chimiste allemand, les liqueurs provenant du traitement de 1000 kilog. d'os, peuvent fournir de 60 à 70 kilogrammes de phosphore purifié. E. L.

dulée par l'acide chlorhydrique, le second à l'eau froide. Après une immersion de quelques heures dans le dernier bain, on les retire des cuviers et on les fait bouillir dans l'eau pour obtenir la gélatine.

Dans quelques fabriques, on remplace l'immersion dans l'eau de chaux par un traitement par la chaux en bouillie. Cette méthode atteint complètement le but qu'on se propose, mais elle exige des lavages abondants et réitérés, pour éliminer les portions de chaux qui ont pénétré dans le tissu des os. Aussi, celle que nous avons décrite nous paraît plus simple et plus expéditive, et mérite la préférence.

6. CUITE DE LA COLLE.

L'appareil que nous avons décrit page 348, peut être employé pour cette opération, qui doit être conduite de la même manière que pour l'extraction de la colle-forte des *colles-matières*. On peut également se servir de l'appareil que nous avons représenté pl. 15, fig. 268. Il se compose d'un générateur en fer A, reposant sur un fourneau en maçonnerie muni d'un foyer à grille B. Ce générateur communique avec un tube de vapeur CC, qui amène celle-ci dans un serpentin horizontal en cuivre placé sur le fond du cylindre D. Ce cylindre, qui peut être en fer ou en cuivre, est muni d'un double fond percé de trous et maintenu par des supports à une distance de 5 à 6 centimètres au-dessus du serpentin. Il est en outre muni, à sa partie inférieure, d'un robinet de vidange E, par lequel on fait couler la solution gélatineuse dans un récipient inférieur F, dit cuve de clarification. Ce récipient est muni d'un robinet G, qui permet de soutirer son contenu dans des moules.

Pour employer cet appareil à l'extraction de la gélatine, on procède de la manière suivante :

On remplit aux deux tiers d'eau le générateur A, et on allume le feu du foyer B. Pendant que l'eau chauffe, on charge jusqu'aux deux tiers le cylindre D, avec des os préparés comme il est dit dans le paragraphe précédent, puis on verse sur ces os un poids d'eau égal au leur. Lorsque la vapeur du générateur a acquis le degré de pression requis (2 atmosphères environ), on ouvre le robinet H, qui amène cette vapeur dans le serpentin plat placé sur le fond du cylindre, entre le fond et le double fond. Si l'appareil est établi dans de bonnes conditions, une ou deux heures après l'introduction de la vapeur dans le serpentin, le mélange commence à bouillir. Dès ce moment, il se forme à la surface du liquide une couche d'écume et de graisse qu'on en-

lève avec une écumoire. En maintenant le liquide dans un état de légère ébullition, les os se fondent et forment avec l'eau une solution gélatineuse homogène et presque incolore. On reconnaît que cette solution est parvenue au degré de consistance convenable, en en remplissant à moitié une petite soucoupe qu'on expose à l'air à l'abri du soleil. Si, au bout de 5 à 6 minutes, elle est prise en gelée consistante, elle est dans les conditions voulues pour être soutirée. Alors on arrête l'introduction de la vapeur en fermant le robinet H, et on laisse reposer une demi-heure; au bout de ce temps, on ouvre le robinet de vidange E, au moyen duquel on soutire la solution dans le récipient inférieur F, où on la laisse déposer.

Après l'extraction de la solution gélatineuse, il reste dans le cylindre D une petite quantité de résidu fibreux non dissous. Pour en extraire la gélatine qu'il contient, on le fait bouillir pendant quelques heures avec son poids d'eau. Le liquide qui provient de cette opération s'emploie, au lieu d'eau pure, pour une opération ultérieure. Il a trop peu de consistance pour donner un produit solide.

ENTONNAGE OU COULAGE.

Lorsque la solution gélatineuse que l'on a soutirée dans le récipient inférieur F, est parfaitement limpide, on la coule dans des moules pour la faire refroidir. Ces moules sont ordinairement en bois de sapin et ont la forme de caisses rectangulaires (*voir* les fig. 269 et 270). Ils présentent un léger évasement à leur partie supérieure, afin de pouvoir en retirer facilement le pain de gélatine après la solidification. Avant de commencer l'entonnage, on dispose les moules bien lavés et encore humides sur des supports horizontaux, puis on pose au-dessus du premier moule un entonnoir dont le fond est plat et percé de petits trous. Tout étant convenablement disposé, on soutire avec un seau la dissolution gélatineuse, puis on la verse à mesure dans ledit entonnoir, qui arrête au passage les matières étrangères. Ayant ainsi rempli le premier moule, on retire l'entonnoir qu'on place sur le moule suivant, lequel est rempli de la même manière que le premier. On procède de même pour les autres moules, jusqu'à ce qu'on ait ainsi extrait du récipient F, toute la solution gélatineuse limpide. Le résidu du fond est versé dans une nouvelle cuite de colle.

Comme une température élevée peut empêcher ou retarder la solidification de la colle dans les moules, on doit, autant que possible, faire choix d'un local indépendant des

fourneaux et qui ne soit pas exposé au midi. La matière est ordinairement solidifiée au bout de 18 ou 20 heures.

Nota. Quelques fabricants sont dans l'usage de clarifier la solution gélatineuse avant de la couler dans les moules. A cet effet, lorsque cette solution a été reçue dans le récipient F, on y ajoute de 40 à 50 grammes d'alun en poudre par 100 litres. Pour faciliter l'action, on remue pendant quelques minutes, puis on couvre le vase et on laisse reposer 5 à 6 heures. Pendant ce repos, l'alumine provenant de la décomposition de l'alun se précipite en entraînant avec elle les matières étrangères, et laisse le bain gélatineux transparent et limpide. On coule à la manière ordinaire.

DÉCOUPAGE.

Comme nous l'avons dit plus haut, 18 ou 20 heures après le coulage, la colle a acquis une consistance assez ferme pour être découpée. On porte alors les moules dans un local spécial nommé *séchoir* (1), et on les renverse à même sur une longue et forte table en bois blanc pour en retirer les pains.

Pour découper ces pains en feuilles régulières et d'égales dimensions, on emploie des fils de laiton dirigés par des règles. Lorsqu'un pain est découpé, on enlève les plaques de colle et on les étend les unes à côté des autres, mais sans se toucher, sur des filets fortement tendus sur des châssis en bois blanc. Quand un châssis est chargé, on le porte sur des étagères, et ainsi de suite pour les suivants, de telle sorte que les châssis sont placés les uns au-dessus des autres dans toute l'étendue du séchoir.

Par cette disposition, les feuilles de colle se trouvent de toute part en contact avec l'air ambiant, qui en dégage peu à peu l'humidité ; mais pour en accélérer la dessiccation, on les retourne une ou deux fois par jour sur les filets. Enfin, lorsqu'elles ont acquis une consistance très-ferme, on les expose pendant plusieurs jours dans une étuve modérément chauffée. Par cette dernière opération, la colle abandonne les dernières portions d'eau qu'elle renferme et se trouve dans les conditions voulues pour la vente.

(1) Le séchoir est presque toujours établi dans les étages supérieurs de la fabrique. Il consiste en une vaste pièce dont les quatre faces sont closes par des persiennes : disposition qui y permet la libre circulation de l'air. Ce séchoir est garni dans tout son pourtour de châssis sur lesquels sont tendus des filets pour dessécher la colle. Ces châssis reposent sur des tasseaux disposés horizontalement, à une distance de 8 à 10 centimètres les uns des autres, sur des montants en bois. Par les temps de pluie ou de brouillard, on doit fermer les persiennes, car on a remarqué que l'humidité pique la colle et la déprécie à la vente. E. L.

Cependant, dans les fabriques, on est dans l'usage de faire subir à la colle une dernière façon, qu'on appelle *lustrage*. Cette opération a uniquement pour but d'enlever une légère couche de poussière qui adhère à la surface des feuilles et en altère la transparence. Pour les lustrer, on les immerge une à une dans de l'eau chaude, et on les frotte vivement avec une brosse douce ou avec un linge. Au fur et à mesure que ces feuilles sont nettoyées, on les étend comme la première fois sur des filets; si le temps est sec et beau, on les porte dans un séchoir à air libre, où leur dessiccation a lieu dans l'espace d'un jour. Par un temps pluvieux, il est indispensable d'en opérer la dessiccation dans une étuve chauffée à + 25° ou 30° C.

Après cette opération, la colle est emballée dans des tonneaux parfaitement secs, garnis intérieurement d'un fort papier. Après avoir foncé ces tonneaux, on les place dans un local sec et aéré, où on les laisse jusqu'au moment où la colle doit être expédiée.

En opérant dans de bonnes conditions et avec tous les soins convenables, 100 kilogrammes d'os peuvent produire de 22 à 24 kilogrammes de colle-forte d'excellente qualité. Cette colle est peu colorée et a une adhérence aussi grande que celle préparé avec les *colles-matières*.

GÉLATINE ALIMENTAIRE.

Pour obtenir cette gélatine dans toute sa pureté, on doit employer des os aussi frais que possible, et surtout entièrement exempts de toute mauvaise odeur. Ceux auxquels on donne généralement la préférence sont les têtes de bœufs ou les os longs de pieds de moutons.

On commence d'abord par les laver à l'eau froide, afin d'en séparer les matières solubles, puis on les fait bouillir pendant quelques heures avec de l'eau pour en extraire la graisse. Quand toute cette matière est enlevée, on retire les os de la chaudière et on les place ensuite dans des paniers pour les faire égoutter. On les met ensuite dans un ou plusieurs cuviers en bois blanc, et on verse dessus une dissolution d'acide chlorhydrique à 4 ou 5° Baumé, préparée avec un poids de cet acide à 22°, égal à celui des os, et préalablement étendu de 5 à 6 fois son poids d'eau. Au bout de 8 jours, on soutire la solution acide presque complètement neutralisée, et on la remplace par une quantité équivalente d'eau acidulée par 2 ou 3/100 d'acide chlorhydrique à 22° Baumé. Après avoir laissé réagir cette solution pendant 24 heures, on la soutire.

Après ces deux traitements par l'acide, les os se trouvent privés de leur sels calcaires; ils sont devenus transparents et flexibles, mais ils retiennent dans leur tissu une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Pour en séparer cet acide, on leur fait subir plusieurs lavages à grande eau : l'avant-dernier est fait avec une solution de soude à 1 degré, dans laquelle on les laisse tremper quelques heures; enfin, on termine par un ou deux lavages à l'eau.

Quand les os sont ainsi préparés, on les porte tout humides dans une chaudière en cuivre étamé où on les fait bouillir avec leur poids d'eau claire. On pourrait encore employer pour cette opération, l'appareil que nous avons décrit page 356. Quoi qu'il en soit, lorsque la dissolution des os est opérée, on soutire le liquide gélatineux dans un vase inférieur où on le laisse déposer pendant 5 à 6 heures. Au bout de ce temps, la solution est coulée dans des moules plats en fer-blanc, qu'on porte à mesure dans une étuve chauffée à + 30° C. environ. Lorsque la dessiccation de la gélatine est très-avancée, on la retire des moules et on achève de la faire sécher sur des toiles claires. On évite ainsi à la superficie des feuilles les losanges qu'on observe sur la colle-forte desséchée sur des filets.

On voit que la fabrication de la gélatine alimentaire ne diffère de celle de la colle-forte extraite des os, que par un choix plus scrupuleux des matières premières et par diverses modifications peu importantes dans la manière de procéder. On a reconnu que la gélatine extraite des os de têtes de bœufs est d'une conservation plus sûre que celles que l'on obtient des os de mouton : elle a aussi des propriétés plus nutritives.

COLLE TREMBLANTE OU COLLE AU BAQUET.

Pour la préparer, on fait dissoudre les os macérés dans l'acide et convenablement épurés par des lavages, dans 10 fois leur poids d'eau bouillante. Lorsque la dissolution est presque complète, on la soutire dans un cuvier et on y ajoute une certaine quantité d'alun en poudre. Cette addition détermine la précipitation des matières étrangères et contribue à la conservation du produit, surtout dans les temps chauds. Lorsque la solution est devenue limpide (ce qui exige quelques heures), on la soutire dans de petits baquets en bois blanc, que l'on transporte dans un local frais. 12 heures après, la colle est prise en gelée tremblante : c'est en cet état qu'on l'emploie dans diverses industries.

COLLE A BOUCHE.

Cette colle, dont on fait un usage fréquent dans les bureaux, se prépare en faisant macérer dans 1 litre d'eau froide 500 grammes de colle de Flandre de première qualité. Lorsque la colle est bien gonflée et bien ramollie, on la chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Alors, on y ajoute 50 grammes de sucre blanc en poudre, et quelques minutes après, on retire le vase de son bain de chaleur. Lorsque la matière est sur le point de se figer, on l'aromatise avec quelques gouttes d'une essence à odeur agréable, et on la coule ensuite dans un moule en fer-blanc. Ce moule, dont la forme est quadrangulaire, doit avoir 30 centimètres en tous sens et 2 centimètres de profondeur. La couche de colle qu'on y verse doit être de 1 centimètre seulement.

Lorsque la colle est prise, on la divise au moyen d'un fil de cuivre très-mince, en lames horizontales d'égales dimensions. Cela fait, on place ces lames sur une feuille de verre et on les fait sécher à l'ombre dans un local aéré. On les retourne de temps à autre jusqu'à ce que leur dessiccation soit complète.

La manière de se servir de cette colle est trop connue pour qu'il soit utile d'entrer dans des détails. Il suffit de la ramollir dans la bouche, puis l'appliquer aussitôt entre les parties qu'on veut coller ensemble.

Nous joignons ici la préparation de quelques produits qui se rattachent à l'étude des matières grasses d'origine animale.

EXTRACTION DE L'HUILE DE PIEDS DE BOEUF.

Cette industrie est surtout exploitée dans le voisinage des grandes villes, soit dans les fabriques de colle, soit dans celles de noir animal. On remplit une chaudière en cuivre avec des pieds de bœufs, puis on y fait arriver assez d'eau pour les recouvrir. La température de l'eau est élevée jusqu'à + 65 ou + 70° C. environ. Ces pieds sont alors retirés pour en détacher le sabot; opération que l'on pratique en plaçant l'extrémité du pied sur un billot, et en frappant sur le sabot avec un marteau. Les pieds sont remis dans la chaudière après cette manutention; le liquide est soumis à l'ébullition pendant 8 heures. On enlève l'huile qui se rassemble à la surface de la chaudière, avec une cuiller, pour la mettre à déposer dans un seau de fer-blanc. On la sépare de l'eau, puis on la purifie en la filtrant à travers de petits

sacs en laine, que l'on soumet ensuite à l'action de la presse pour en extraire l'huile qu'ils retiennent.

COLLE TREMBLANTE.

Quoique nous ayons déjà indiqué la manière de préparer ce produit, nous croyons devoir décrire la marche à suivre pour l'extraire de l'eau qui a servi à la cuisson des pieds de bœufs. On soutire cette eau de la chaudière et on la reçoit dans un grand cuvier, en la faisant passer à travers un tamis afin d'en séparer les substances étrangères. On ajoute à la solution bouillante 50 grammes d'alun en poudre par 100 litres; puis on couvre le cuvier et on laisse reposer quelques heures pour que le dépôt puisse se former. On soutire ensuite la solution gélatineuse au-dessus du dépôt et on la verse dans de petits baquets en bois blanc, où elle se prend en gelée par le refroidissement. Les pieds de bœufs sont retirés de la chaudière, puis on sépare les os longs des phalanges. Les premiers sont vendus aux personnes qui les travaillent, et les seconds servent à la fabrication du *noir animal.*

TRAVAIL DES SABOTS.

Les sabots sont employés à faire des plaques. Comme les opérations qu'on leur fait subir pour les amener à cet état, sont assez compliquées, nous décrirons sommairement les principales.

On fait ramollir les sabots en les plaçant sur un gril chauffé en dessous; on les fend en deux, puis on enlève la corne, qui se trouve plus épaisse sur les angles; on fait chauffer cette corne dans des pinces plates, semblables à celles dont on se sert pour faire les gaufres. On place les cornes, ainsi aplaties, entre des plaques en fer préalablement chauffées et mises dans une presse.

SECTION SIXIÈME.

Acide cyanhydrique ou prussique.

Équivalent = 337.5.

Cet acide fut découvert au commencement du XVIIIe siècle par Scheele, qui l'obtint du bleu de Prusse, d'où lui vient son nom d'*acide prussique.* Il existe tout formé dans le règne végétal, notamment dans les fleurs et les amandes du pêcher. Dans les arts, on l'obtient ordinairement par la dé-

composition des cyanures; les procédés varient selon qu'on veut avoir l'acide anhydre ou l'acide hydraté, c'est-à-dire en dissolution dans l'eau.

PRÉPARATION DE L'ACIDE ANHYDRE.

Pour le préparer, on prend une cornue tubulée A (pl. 12, fig. 215) : on adapte au col de cette cornue un tube horizontal de verre B, C d'environ 40 centimètres de longueur et 20 centimètres de diamètre intérieur. On remplit la première moitié B, de petits fragments de marbre blanc, et la seconde moitié C, de chlorure de calcium fondu et réduit en poudre grossière. On adapte à l'extrémité C un petit tube D qui vient s'engager au moyen d'un deuxième bouchon au tube E en U, qui plonge dans une cloche renversée F, contenant un mélange réfrigérant.

On place la cornue sur un bain de sable chauffé par un fourneau G, fig. 215; on fixe au moyen de bouchons les différentes parties de l'appareil et on lute exactement les jointures: il est très-important qu'il n'existe aucune fuite, car l'acide cyanhydrique étant le plus énergique de tous les poisons, on doit prendre les plus grandes précautions pour s'en préserver.

Tout étant convenablement disposé, on introduit dans la cornue du cyanure de mercure, puis de l'acide chlorhydrique fumant en quantité suffisante pour recouvrir le cyanure d'un travers de doigt. On ferme la tubulure de la cornue et on chauffe doucement, afin que l'acide chlorhydrique ne soit pas volatilisé sans avoir réagi sur le cyanure de mercure, et afin aussi que l'acide cyanhydrique puisse séjourner quelque temps sur le marbre et le chlorure de calcium, où il se dépouille de l'acide chlorhydrique et de l'eau qu'il pourrait contenir. La vapeur d'acide cyanhydrique ainsi purifié passe dans le tube en UE, et s'y condense à l'état liquide.

L'acide cyanhydrique ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'acide carbonique, dont il est difficile de le dépouiller entièrement. Pour obvier à cet inconvénient, Vauquelin a proposé le procédé suivant, qui est aujourd'hui généralement préféré. Ce procédé repose sur la décomposition du cyanure de mercure par l'acide sulfhydrique gazeux.

Voici l'appareil usité pour cette opération : A, flacon à deux tubulures, pl. 12, fig. 216; la tubulure du milieu porte un tube droit surmonté d'un entonnoir pour introduire l'acide. A l'autre tubulure est adapté un tube à angle droit qui communique avec un premier tube B, contenant du cyanure de mercure pulvérisé : il est suivi d'un second tube C, D, qui,

dans la première moitié, est rempli de carbonate de plomb, et dans la seconde, de chlorure de calcium. Enfin, à l'extrémité D est adapté un petit tube à angle droit qui conduit l'acide cyanhydrique dans un tube en U E, placé dans un mélange réfrigérant.

L'appareil étant ainsi disposé et toutes les jointures étant exactement lutées, on introduit dans le flacon A du sulfure de fer fondu ; on ferme la tubulure de ce flacon et on y verse par l'entonnoir de l'acide sulfurique étendu de 12 à 15 fois son poids d'eau. Il se produit un courant de gaz acide sulfhydrique qui passe dans le tube B contenant le cyanure de mercure. Ce sel se décompose au contact de l'acide sulfhydrique : il se forme du sulfure de mercure et de l'acide cyanhydrique gazeux qui se dégage en entraînant l'excès d'acide sulfhydrique et une certaine quantité d'eau. Ces deux derniers corps sont absorbés, lorsque les vapeurs traversent le tube C, D, renfermant du carbonate de plomb et du chlorure de calcium. L'acide sulfhydrique s'unit avec l'oxyde de plomb pour former un sulfure de ce métal, et le chlorure de calcium retient l'eau. L'acide cyanhydrique ainsi épuré, vient se condenser à l'état liquide dans le tube E. Pour que la condensation soit complète, il est essentiel que le mélange réfrigérant soit toujours au-dessous de — 0.

On reconnaît que l'opération est terminée lorsque la presque totalité du cyanure blanc de mercure contenu dans le premier tube B a été transformé en sulfure noir. Il est même essentiel, pour obtenir de l'acide cyanhydrique très-pur, d'arrêter l'opération avant que tout le cyanure soit décomposé.

Les deux procédés ci-dessus donnent l'acide cyanhydrique anhydre ; on doit le conserver dans des flacons parfaitement secs et fermés à l'émeri. C'est avec cet acide que l'on prépare l'acide médicinal. La formule indiquée par le Codex, est :

Proportions en poids.

Acide cyanhydrique anhydre.	1
Eau distillée.	8.5
	9.5

Proportions en volume.

Acide cyanhydrique anhydre.	1
Eau distillée.	6
	7

Comme l'acide cyanhydrique n'est pas seul en usage, et qu'on ne l'emploie jamais à l'état pur, nous allons décrire les divers procédés à l'aide desquels on obtient l'acide hydraté, c'est-à-dire en dissolution dans l'eau.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE HYDRATÉ.

Premier procédé.

L'acide que l'on obtient par ce procédé est désigné dans les pharmacies sous le nom d'acide *prussique de Scheele,* et c'est ce mode d'opérer que nous allons décrire.

Dans une cornue tubulée A (pl. 12, fig. 212), munie d'une allonge B et d'un ballon tubulé C, auquel est adapté un tube de Welter D, qui plonge dans un bocal E, contenant de l'eau, on introduit une solution de 2 kilog. de cyanoferrure de potassium (prussiate jaune de potasse) dissous dans 3 kilog. d'eau. Quand le liquide est introduit dans la cornue, on adapte un tube en ∽ à boule pour y verser 3 kilog. d'acide sulfurique concentré. La cornue doit être placée sur un bain de sable, comme l'indique la planche 12, fig. 212, et le ballon doit plonger dans une terrine pour pouvoir la rafraîchir. On chauffe la cornue, et l'on arrête l'opération lorsqu'on a distillé 2 kil. 500 d'acide.

Il faut avoir le soin, pendant la distillation, d'entretenir le ballon constamment froid, pour faciliter la condensation des vapeurs. On obtient ce résultat en faisant couler sur le ballon un courant d'eau froide qu'on fait arriver d'un récipient supérieur. On rectifie ensuite les 2 kil. 500 d'acide dans un appareil semblable, et l'on retire 2 kilog. On conserve ensuite l'acide pour l'usage.

Nous devons faire observer que ce procédé ne donne pas toujours un acide au même degré.

La théorie de cette opération peut s'expliquer de la manière suivante : Pendant la réaction, l'eau se décompose; l'oxygène s'unit avec le potassium pour former un protoxyde qui, en présence de l'acide sulfurique, donne naissance à du sulfate de potasse; l'hydrogène se combine avec le cyanogène et produit l'acide cyanhydrique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE HYDRATÉ.

Deuxième procédé.

On fait dissoudre à froid 1 partie de cyanure de mercure dans 8 parties d'eau distillée. On fait passer dans cette solution un courant de gaz acide sulfhydrique en excès. On

sépare l'excès de gaz, en agitant la liqueur avec du carbonate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus d'odeur d'hydrogène sulfuré, ou mieux, jusqu'à ce qu'un papier imprégné d'acétate de plomb ne noircisse plus. On filtre, et l'on conserve l'acide dans des flacons bouchés et maintenus à l'abri du contact de la lumière. Cet acide correspond à l'acide *prussique de Scheele*. Comme, à la longue, il subit des altérations, on a proposé de le mêler avec l'alcool; alors on opère de la manière suivante :

On dissout le cyanure de mercure dans 4 parties d'eau, puis on y fait passer de l'hydrogène sulfuré pour précipiter le mercure à l'état de sulfure; et après avoir agité la liqueur avec du carbonate de plomb, on la filtre et on la mêle avec 4 parties d'alcool à 0,95 de l'alcoomètre de Gay-Lussac, et on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri, placés à l'abri de la lumière.

Cet acide, ainsi préparé, peut se conserver pendant un temps assez considérable sans subir d'altération sensible.

Ces deux derniers procédés ne donnent, comme nous l'avons déjà dit, que des dissolutions d'acide cyanhydrique, et non l'acide anhydre. Comme il est très-important pour l'usage médical de ces dissolutions de déterminer exactement la quantité d'acide anhydre qu'elles contiennent, nous allons indiquer le moyen d'arriver à cette détermination. Pour cela, on mesure très-exactement un volume déterminé de l'acide à essayer, et on y verse lentement une dissolution d'azotate d'argent; il se forme un précipité blanc insoluble de cyanure d'argent, dont le poids donne celui de l'acide cyanhydrique anhydre.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide cyanhydrique anhydre est un liquide incolore, d'une odeur forte et très-dangereuse à respirer. A l'état de vapeur comme à l'état liquide, c'est de tous les poisons, le plus énergique. Lorsqu'il est mêlé à une grande quantité d'air, son odeur ressemble à celle des amandes amères. Lorsqu'il est étendu d'une grande quantité d'eau, il a une saveur fraîche et pénétrante; mais cette saveur devient bientôt amère et brûlante. Sa densité est 0,7058 à + 7° C., et 0,6969 à + 18° C. Son terme d'ébullition est à + 26°,5 C.; il se solidifie à — 15° C. La densité de sa vapeur, à + 26°,5 C., est 0,9476. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Mis en contact avec les alcalis et les acides concentrés, il se décompose en ammoniaque et en acide formique; il est aussi décomposé par le potassium à une haute température.

Les propriétés toxiques des dissolutions d'acide cyanhydrique, sont les mêmes que celles de l'acide anhydre; mais leur action est toujours proportionnée à la quantité d'acide réel qu'elles contiennent. L'acide cyanhydrique anhydre est composé de :

Hydrogène.	3.70 en poids.
Carbone.	44.44
Azote.	51.86
	100.00

L'acide cyanhydrique se décompose très-facilement, surtout par l'action de la lumière. On le rend beaucoup plus stable en y ajoutant une très-petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Quelques gouttes par litre suffisent.

Les principaux réactifs susceptibles de faire reconnaître cet acide sont: 1° les sels de fer peroxydé; 2° le sulfate de cuivre; 3° l'odorat. Avant d'essayer la liqueur supposée contenir cet acide, il faut la saturer par un alcali; les sels de peroxyde de fer y déterminent un précipité bleu. Le sulfate de cuivre est plus sensible, puisqu'il peut déceler la présence de cet acide étendu de 10,000 fois son poids d'eau. On verse dans la solution du sulfate de cuivre; s'il s'y forme un précipité, on y ajoute assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de cuivre que l'excès d'alcali a précipité. La liqueur prend une teinte laiteuse plus ou moins intense si la solution contient cet acide, et donne lieu à un précipité qui disparaît en quelques heures. On peut le séparer par la filtration, et ensuite l'examiner.

USAGES.

L'acide cyanhydrique est employé en médecine; mais comme c'est un poison très-violent, on ne doit s'en servir qu'avec beaucoup de circonspection. Dans le cas d'empoisonnement par cet acide, on prescrit avec avantage l'ammoniaque, que l'on fait prendre intérieurement à des doses très-faibles.

SECTION SEPTIÈME.

Cyanures.

Ces composés résultent de la combinaison du cyanogène avec les métaux : on les distingue en cyanures simples et en cyanures doubles. Les premiers ne contiennent qu'un métal, les seconds contiennent deux métaux. Considérés sous le rapport de leurs propriétés chimiques, les cyanures ont beaucoup d'analogie avec les chlorures. Ceux formés par les métaux de la première section sont indécomposables par la chaleur. Ceux des cinq dernières sections sont, au contraire, décomposés par cet agent.

L'eau, même à froid, décompose tous les cyanures. L'air produit le même effet ; mais alors l'action est beaucoup plus lente, et la décomposition exige beaucoup de temps pour être complète.

Les acides concentrés réagissent d'une manière remarquable sur les cyanures. Si l'on verse, par exemple, de l'acide chlorhydrique sur un cyanure, le sel et l'acide se décomposent réciproquement. Le métal se combine avec le chlore de l'acide pour former un chlorure, tandis que l'hydrogène s'unit au cyanogène et donne naissance à de l'acide cyanhydrique. Nous avons vu précédemment que la préparation de cet acide repose sur une réaction de cet ordre.

Les cyanures solubles ont pour caractères de donner, avec les sels de protoxyde de fer, un précipité blanc qui bleuit à l'air ; avec les sels de peroxyde, on obtient un précipité bleu foncé.

Les cyanures solubles se préparent ordinairement en chauffant au rouge des matières animales azotées avec le carbonate de la base dont on veut avoir le sel. Ces cyanures sont employés pour obtenir, par double décomposition, tous les cyanures doubles insolubles.

CYANURES SIMPLES.

Les cyanures simples employés sont ceux de potassium, de sodium, de mercure, d'argent et d'or. Ce sont les seuls que nous décrirons.

CYANURE DE POTASSIUM.

Ce sel se trouve dans le commerce sous deux états différents : cristallisé et fondu. Le cyanure cristallisé est principalement employé en médecine, l'autre pour les besoins des arts.

PRÉPARATION DU CYANURE DE POTASSIUM CRISTALLISÉ.

Le mode le plus avantageux pour préparer ce sel à l'état de pureté, consiste à décomposer par la chaleur le *prussiate jaune de potasse*. On réduit d'abord ce sel en poudre fine, et on le dessèche complètement pour lui enlever l'eau de cristallisation qu'il contient (1). On l'introduit alors dans un creuset en fonte A (pl. 7, fig. 135), qu'on ne remplit qu'aux 4/5 de sa capacité. Après avoir fermé ce creuset par un couvercle, on le place dans un fourneau à vent (fig. 135) et on en élève graduellement la température au rouge blanc. A cette température, le prussiate de potasse se transforme en cyanure de potassium et en cyanure de fer. Ce dernier se décompose et forme un carbure de fer insoluble qui, à raison de sa densité, se sépare complètement et facilement du cyanure de potassium. Celui-ci étant indécomposable par la chaleur seule, entre en fusion et forme un bain très-fluide. Pour reconnaître si la décomposition est achevée, on plonge dans le creuset une petite tige de fer que l'on en retire aussitôt. Si la petite quantité de matière fondue qui y adhère est incolore après refroidissement, l'opération est terminée. Ce résultat obtenu, on retire le creuset du fourneau et on coule aussitôt la masse fondue qu'il renferme, sur une plaque de fonte légèrement chauffée. Après son refroidissement, cette masse est d'une couleur noire et présente une texture cristalline et lamelleuse. On sépare le carbure de fer en la dissolvant dans l'eau bouillante et filtrant. En évaporant convenablement la solution filtrée dans une capsule en porcelaine, on obtient, par le refroidissement, des cristaux cubiques de cyanure de potassium. Ces cristaux sont incolores et anhydres. Après les avoir légèrement lavés dans une petite quantité d'eau froide, pour éliminer l'eau-mère qui y adhère, on les fait égoutter et sécher; on les renferme ensuite dans des flacons parfaitement secs, que l'on ferme hermétiquement.

PRÉPARATION DU CYANURE DE POTASSIUM FONDU.

Le cyanure de potassium fondu est employé aujourd'hui en quantité considérable pour préparer les bains électro-chimiques dont on se sert pour l'argenture et la dorure des métaux. Parmi les divers procédés en usage dans les arts pour préparer ce sel, nous reproduirons celui que M. G.

(1) Le prussiate jaune de potasse renferme 12.8 pour 100 d'eau de cristallisation. E. L.

Wistein a publié dans le tome vingtième du *Technologiste*. « On sait, dit ce chimiste, que M. Liebig obtint le cyanure de potassium fondu en mélangeant 8 parties de cyanoferrure de potassium jaune réduit en poudre fine et fortement desséché, avec 5 parties de carbonate de potasse, faisant fondre le mélange dans un creuset de fonte et coulant le produit.

» J'ai bien souvent préparé ce sel, et j'ai acquis, sous ce rapport, une grande expérience pratique dont je ferai profiter les lecteurs qui désirent réussir.

» D'abord, il faut bien faire attention que ces deux ingrédients soient aussi déshydratés qu'il est possible, autrement une partie du cyanogène est perdu par la formation de l'ammoniaque et de l'acide carbonique. Dans l'origine, je croyais qu'il fallait, pour opérer la fusion, se servir d'un creuset de Hesse; mais comme à chacune de ces opérations il fallait un nouveau creuset, j'ai essayé un creuset en fonte qui a très-bien réussi, attendu qu'il est facile à nettoyer et peut servir plusieurs fois.

» L'introduction du mélange des sels dans ce creuset (pl. 7, fig. 135), se fait par cuillerées, et pas avant que celui-ci ne soit porté au rouge sombre. Quand tout est en fusion, on introduit de temps à autre dans la masse, une spatule de fer que l'on en retire immédiatement. Si la portion de matière qui y reste suspendue prend, en refroidissant, un aspect blanc porcelaine, l'opération touche à son terme ou est entièrement terminée. Pour être parfaitement sûr du moment qu'on doit saisir, c'est-à-dire de l'époque où il faut couler la masse, on puise avec une cuillère qu'on a tenue pendant quelques secondes sur le feu, une petite quantité de liquide, et on l'examine; si l'échantillon est tout-à-fait limpide, il est prêt à être coulé, autrement il faut chauffer encore.

» Pour couler, il faut attendre que l'ébullition ait cessé, afin que les flocons de fer métallique qui se sont séparés ne restent pas suspendus dans la liqueur, mais se déposent sur le fond. Pour cela, on retire le creuset du fourneau et on le tient pendant quelque temps au-dessus des charbons; il faut faire attention que le refroidissement du creuset et de son contenu n'ait pas lieu trop rapidement, que ce contenu ne se fige pas à la surface, car il y aurait là le double désavantage que le fer resterait en partie en suspension et que, lorsqu'on coulerait, une partie de la masse resterait adhérente au creuset. »

On coule le cyanure limpide sur une plaque de fonte, comme il a été dit dans le premier procédé. Comme ce sel est très-hygrométrique, on doit le laisser le moins de temps

possible en contact avec l'air, afin d'éviter qu'il en absorbe l'humidité. Aussitôt qu'il est solidifié et pendant qu'il est chaud, on le brise en fragments que l'on renferme immédiatement dans des flacons très-secs que l'on bouche à l'émeri.

Le résidu de carbure de fer qui reste dans le creuset, retient toujours une certaine quantité de cyanure de potassium. Pour l'en extraire, on traite ce résidu par l'eau bouillante, et après filtration, on évapore la liqueur pour la faire cristalliser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le cyanure de potassium cristallisé se présente sous la forme de cubes incolores; le cyanure fondu est en plaques blanches ayant quelquefois une légère nuance grisâtre. Lorsqu'il est sec, ce sel est complètement inodore ; sa saveur est âcre et amère. Il est composé de :

Potassium.	60.07
Cyanogène.	39.93
	100.00

USAGES.

Le cyanure de potassium cristallisé, neutre et pur, est employé en médecine. En dissolution dans l'eau, il a été proposé par MM. Robiquet et Villermé, comme succédané de l'acide cyanhydrique. La solution se compose :

Cyanure de potassium cristallisé.	1 gram.
Eau distillée.	10

Ce médicament étant un violent poison, doit être administré avec la plus grande prudence, car son action toxique est presque aussi énergique que celle de l'acide cyanhydrique ou *prussique*.

Le cyanure de potassium fondu est employé depuis quelques années dans les opérations électro-métallurgiques.

CYANURE DE SODIUM.

Equivalent = 612.2.

Il se prépare de la même manière que le cyanure de potassium, en substituant le cyanoferrure de sodium au cyanoferrure de potassium. Ce sel est blanc, très-déliquescent, très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool concentré. Sa composition est de :

Sodium.	46.93
Cyanogène.	53.07
	100.00

Ses propriétés et ses applications sont sensiblement les mêmes que celles du cyanure de potassium.

Les cyanures de potassium et de sodium forment des combinaisons doubles avec un grand nombre de métaux. Les cyanures doubles les plus importants sont le prussiate de potasse et le bleu de Prusse.

CYANURE DE MERCURE.

Équivalent = 1575.

Ce sel est la seule combinaison connue du mercure avec le cyanogène. On le prépare par divers procédés; nous nous bornerons à décrire les deux principaux.

Premier procédé.

Pour préparer le cyanure de mercure par ce procédé, on fait bouillir dans une chaudière en fonte, 12 parties de bleu de Prusse pur en poudre fine, mêlé avec 6 parties 1/2 de bioxyde de mercure (oxyde rouge de mercure) également en poudre, et 48 parties d'eau. On soutient l'ébullition pendant 2 heures environ, en ayant le soin de remuer la matière avec une spatule, et d'y ajouter de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore. On filtre la liqueur sur des terrines : on fait bouillir le marc de nouveau dans l'eau; on le filtre, et on le traite ainsi jusqu'à ce qu'il soit épuisé, ce qu'on reconnaît lorsqu'il est devenu brun. On réunit toutes les liqueurs pour les laisser refroidir; il se dépose une certaine quantité d'oxyde que l'on sépare par la filtration. Les liqueurs filtrées sont ensuite évaporées à une douce chaleur dans des terrines en grès placées sur des bains de sable, et que l'on remplit à mesure que l'évaporation a lieu : on cesse le feu lorsque des cristaux apparaissent à la surface de la liqueur. On laisse refroidir pendant 2 jours, on décante les eaux-mères, que l'on évapore de nouveau. Lorsqu'elles refusent de fournir des cristaux, ou même lorsque les cristaux qu'elles donnent sont neigeux, on fait chauffer à la température de 60° C., avec une petite quantité d'oxyde de mercure et de bleu de Prusse en léger excès, on filtre, puis on évapore pour faire cristalliser. On réunit les cristaux, que l'on lave avec de l'eau chargée de sel pour entraîner de l'oxyde de fer, qui y est assez souvent mêlé. Si l'on a bien opéré, on doit retirer 8 parties de cyanure.

Second procédé.

Ce deuxième mode de préparation du cyanure de mercure, consiste à faire bouillir 2 parties de cyanoferrure de potassium (prussiate jaune de potasse) avec 3 parties de sulfate de bioxyde de mercure, dissoutes dans 20 parties d'eau. Après une demi-heure d'ébullition, on filtre la dissolution bouillante et on la verse dans une terrine de grès. Le cyanure de mercure cristallise par le refroidissement. En soumettant les eaux-mères à une nouvelle concentration, elles fournissent encore des cristaux qu'on réunit aux premiers.

On peut également obtenir ce sel en dissolvant le bioxyde de mercure dans de l'acide cyanhydrique étendu d'eau. Après la saturation, on filtre et on concentre la liqueur pour la faire cristalliser. Ce procédé est peu usité.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce cyanure, lorsqu'il est bien préparé, est incolore. Il cristallise en prismes réguliers à 4 ou 6 pans. Sa saveur est styptique et métallique. 100 parties d'eau froide en dissolvent 12 parties environ, mais il est soluble dans une moindre quantité d'eau bouillante. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de ce sel avec du bioxyde de mercure, on obtient un oxycyanure de mercure, qui cristallise en aiguilles, par le refroidissement de la liqueur. Le cyanure de mercure est composé de :

Mercure.	79.36
Cyanogène.	20.64
	100.00

Le cyanure de mercure se combine avec un grand nombre de cyanures métalliques, et produit des cyanures doubles. Comme ces sels sont peu importants pour les arts, nous les passerons sous silence.

USAGES.

Ce sel est quelquefois employé en médecine pour le traitement des maladies syphilitiques. Sa solubilité et ses propriétés vénéneuses en font un des poisons les plus violents. Aussi, ne doit-on l'administrer qu'avec une extrême circonspection. Dans les fabriques de produits chimiques et dans les laboratoires, on se sert du cyanure de mercure pour préparer le cyanogène et l'acide cyanhydrique.

CYANURE D'ARGENT.

Equivalent = 1675.

Ce sel est employé, depuis quelques années, en quantité assez considérable dans l'argenture par voie galvanique. La méthode la plus avantageuse pour le préparer consiste à verser de l'acide cyanhydrique dilué dans une dissolution d'azotate d'argent, jusqu'à cessation de précipité. Après avoir recueilli ce précipité sur un filtre, on le lave et on le fait sécher dans une étuve modérément chauffée.

Le cyanure d'argent ainsi préparé est sous forme d'une poudre blanche : mais la lumière solaire le noircit rapidement. Pour le conserver sans altération, on doit le renfermer dans un vase opaque que l'on ferme exactement. Ce composé est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu. Mais l'ammoniaque le dissout complètement et facilement. Il se dissout aussi très-aisément dans le cyanure de potassium, avec lequel il forme un cyanure double de potassium et d'argent. Le cyanure d'argent est composé de :

Argent.	80.59
Cyanogène.	19.41
	100.00

CYANURE D'OR.

La préparation de ce sel présente quelques difficultés. Pour se le procurer, on verse dans une dissolution concentrée et chaude de chlorure d'or neutre autant que possible, une dissolution de cyanure de potassium, jusqu'à ce que la dissolution d'or soit décolorée. En concentrant convenablement le liquide incolore, on obtient, par le refroidissement, des cristaux prismatiques d'un cyanure double d'or et de potassium. Jusqu'ici, on ne connaît pas de moyen pratique pour séparer les deux sels. 100 parties du sel double renferment :

Or.	57.874
Potassium.	11.405
Cyanogène.	30.721
	100.000

Le cyanure d'or et de potassium sert à préparer les bains employéss à la dorure des métaux par la voie électro-chimique.

CYANURES DOUBLES.

Comme nous l'avons vu plus haut, les cyanures simples peuvent se combiner entre eux et produire des cyanures doubles. Les plus importants de ces composés sont : le cyanoferrure de potassium et le sesquicyanoferrure de potassium ou *bleu de Prusse*. Ce sont les seuls dont nous nous occuperons.

CYANOFERRURE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE JAUNE DE POTASSE.

Ce sel, que l'on appelle aussi *ferrocyanure de potassium*, *cyanure jaune de potassium*, est le plus remarquable des cyanures doubles. Dans les arts, on le prépare par deux procédés : 1° en fondant du charbon animal avec du carbonate de potasse et du fer; 2° en calcinant fortement un mélange de carbonate de potasse avec des matières animales riches en azote, telles que le sang desséché, les débris de corne, le cuir, etc.

PREMIER PROCÉDÉ.

FABRICATION DU PRUSSIATE JAUNE DE POTASSE PAR LE CHARBON ANIMAL.

Le charbon employé dans cette fabrication s'obtient par la carbonisation des matières animales en vase clos. On peut employer indistinctement des os ou de la corne, ou du sang desséché. On soumet ces substances à une calcination lente et uniforme dans un appareil semblable à celui que nous avons décrit aux pages 298, 299 et 300 du premier volume, en traitant de la fabrication du charbon animal. On peut ainsi recueillir l'ammoniaque et les autres produits de la décomposition. Nous ferons observer qu'il est très-important de ne point pousser la calcination trop loin, car, dans ce cas, le charbon se trouverait presque entièrement privé d'azote et ne fournirait qu'un rendement très-faible en *prussiate de potasse*. L'opération terminée, on retire le charbon des cylindres et on le reçoit dans des étouffoirs en forte tôle où on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air; on en opère ensuite la pulvérisation par les procédés usuels, procédés que nous avons décrits pages 300 et 301 du premier volume.

FONTE DES MATIÈRES.

Cette opération s'effectue dans une chaudière en fonte A, pl. 15, fig. 271, chauffée dans un fourneau à réverbère par un foyer B. Après avoir chauffé le fond et les parois de la

chaudière, la flamme pénètre dans le fourneau et passe sur les matière en fusion avant de se perdre dans la cheminée C. Cette disposition est très-avantageuse et procure une économie de temps et de combustible (1). De plus, le devant du four entre la sole et la voûte est muni d'une forte porte en tôle D pour l'introduction des matières dans la chaudière.

Pour commencer, on introduit dans la chaudière préalablement chauffée au rouge, 100 kilog. de carbonate de potasse au titre le plus élevé du commerce (2). Quand le sel est fondu, on y projette par portions de 10 kilog., 100 kilog. de charbon animal en poudre fine mélangé à 4 kilog. de tournures ou de battitures de fer. On agite vivement le mélange avec une barre de fer. Il se produit une vive effervescence produite par la réaction des matières. Quand cette effervescence a cessé, ce qui a lieu au bout de 5 à 6 minutes, on ajoute une nouvelle portion de charbon animal et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé les 100 kilog. de charbon. Alors on ferme la porte D et on augmente progressivement le feu. Lorsque la matière qui était d'abord pâteuse commence à entrer en fusion, on la brasse continuellement. On reconnaît que l'opération est terminée, lorsque la matière qui brûlait en répandant une flamme rouge, lance des espèces de fusées; c'est à cet indice que l'on reconnaît que la cuite des matières est terminée; elle dure de 3 à 4 heures. On retire le mélange de la chaudière, avec une cuiller en fer, pour le mettre refroidir dans de petites chaudières, et l'on procède à une nouvelle calcination. La matière étant refroidie, on la retire des vases qui la contiennent, pour la briser par morceaux et la dissoudre dans l'eau bouillante, opération que l'on pratique dans une chaudière en fonte; cette dissolution ne doit pas porter plus de 20°. Lorsqu'elle est terminée, on retire les liqueurs de la chaudière pour les mettre reposer dans de grands bassins en plomb. On les tire à clair, puis on les évapore dans des chaudières en plomb jusqu'à 34°. Ces liqueurs sont ensuite mises à cristalliser dans des cuves en bois doublées en plomb. Au bout de quelques jours, on décante les eaux-mères, que l'on évapore pour en obtenir des cristaux. On procède ainsi jusqu'à ce que les eaux refusent de donner des cristaux. On les évapore à sic-

(1) La chaudière E sert à concentrer les liqueurs.

(2) On pourrait employer avec avantage la potasse raffinée de mélasse de betterave, qui est la potasse la plus pure qu'on trouve dans le commerce. M. Adolphe Billet, fabricant de produits chimiques à Cantin, près Douai, prépare ce produit en grand pour les arts. E. L.

cité, et l'on s'en sert avec moitié de potasse pour la calcination. Les cristaux qui proviennent de cette opération sont purifiés par une nouvelle dissolution dans l'eau et par la cristallisation.

Nous indiquerons, dans le second procédé, la meilleure manière de procéder à l'épuration de ce sel.

En opérant d'après ce procédé, 100 kilog. de charbon animal fournissent de 28 à 30 kilog. de prussiate jaune de potasse. Mais pour obtenir ces rendements, il est important que, pendant la fusion, la température du mélange ne s'élève jamais jusqu'au blanc, attendu qu'à cette température, le cyanoferrure de potassium se détruit.

SECOND PROCÉDÉ.

FABRICATION DU PRUSSIATE DE POTASSE AVEC LES MATIÈRES ANIMALES.

Ce procédé est plus avantageux que le précédent. D'abord, il dispense de la carbonisation des matières premières, attendu que l'on emploie ces matières à l'état brut, ensuite il fournit un produit plus considérable en prussiate de potasse. Cette différence est due probablement à ce que dans le premier mode, il se perd toujours une certaine quantité de charbon sous forme de poussière, tandis que dans le second, cette perte ne peut avoir lieu, puisqu'on traite directement les matières brutes par la potasse.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Ces matières sont toujours d'origine animale. Celles dont l'emploi est le plus avantageux, sont : le sang desséché, les débris de corne, ongles, chair musculaire, cuir, etc. Les opérations préalables à leur faire subir dépendent de leur nature. Les cornes, ongles, cuirs n'exigent que d'être nettoyés avec soin par des lavages à l'eau, puis desséchés à une chaleur modérée, mais cependant suffisante pour vaporiser toute l'eau. (Pour le sang, on procède d'une manière différente : on l'introduit dans une chaudière de fonte chauffée par un foyer. Lorsque le sang est coagulé, on décante le sérum et on dessèche le coagulum jusqu'à siccité. Le résidu ainsi obtenu représente de 16 à 18 pour 100 du poids du sang employé.)

Lorsque les matières ont été bien nettoyées et bien desséchées, on détermine le rapport dans lequel elles doivent être traitées par le carbonate de potasse pour donner le produit le plus avantageux en cyanoferrure de potassium. Ce rapport a été déterminé expérimentalement à la suite d'un

grand nombre de fontes, et l'on a reconnu que les meilleures proportions à employer sont :

Sang desséché. .	100	kil.	. . . .	30
Cornes et ongles.	100	kil.	Carbonate de potasse.	40 kil.
Cuir.	100	kil.	. . . .	50

FONTE DES MATIÈRES

L'appareil que nous avons décrit page 375 peut être employé pour cette opération. On introduit dans la chaudière de fusion A, pl. 15, fig. 271, 100 kilog. de carbonate de potasse et on chauffe pour faire entrer le sel en fusion. On y projette alors par portions de 20 kilog., 250 kilog. de cornes et ongles, et quand cette première portion est introduite, on brasse vivement le mélange afin que la réaction s'opère d'une manière prompte et uniforme. Lorsque la combustion est terminée et que la masse est devenue fluide et homogène, on y ajoute une nouvelle portion de matières que l'on combine comme la première fois par une agitation énergique de la masse. On continue ces additions jusqu'à épuisement de la quantité sur laquelle on opère. Lorsqu'il est ainsi, on ferme la porte D et on élève graduellement la température jusqu'à ce que la masse commence à entrer en fusion. On y ajoute alors 8 à 10 kilog. de limaille ou battitures de fer, et dès ce moment, on agite le mélange sans discontinuer jusqu'à la fin de l'opération. On reconnaît que celle-ci est terminée quand la matière ne laisse plus échapper de jets de flamme par l'agitation. Alors on la transvase dans des petites chaudières bien sèches où on la laisse refroidir; et pour utiliser la chaleur, on recommence immédiatement une nouvelle fonte de matières et ainsi de suite.

Il faut opérer de la même manière pour le sang desséché et le cuir, en employant, pour la fonte de ces matières, le carbonate de potasse, dans le rapport que nous avons indiqué plus haut. Si nous avons pris la corne et les ongles pour base de notre opération, c'est que ces matières sont d'un rapport très-avantageux et qu'on peut facilement se les procurer dans le commerce.

La potasse doit être de très-bonne qualité et exempte autant que possible de sulfate, car pendant la réaction, ce sel détruit une quantité notable de prussiate jaune de potasse. Nous avons déjà fait remarquer que la potasse raffinée de mélasse de betterave était, à raison de sa pureté, la meilleure qu'on puisse employer dans cette fabrication.

DISSOLUTION.

Pour procéder à la dissolution du prussiate de potasse impur, on opère de la manière suivante : quand la masse qu'on a coulée dans les petites chaudières est refroidie, on la pulvérise au moyen d'un pilon en fer, en fragments de la grosseur d'une balle ordinaire ; on opère sur plusieurs centaines de kilogrammes. On porte la matière pulvérisée dans une chaudière en cuivre de la contenance de 800 à 1000 litres qu'on ne remplit qu'au tiers de sa capacité. Après avoir rempli cette chaudière d'eau, on la chauffe au moyen d'un foyer à grille. Pendant qu'on chauffe, on agite continuellement le mélange avec un râble en fer afin de faciliter la dissolution du sel. Quand la liqueur marque 18° Baumé, on retire le feu et on laisse reposer quelques heures ; au bout de ce temps, on décante la liqueur et on verse sur le résidu une nouvelle quantité d'eau ; cette eau dissout une nouvelle portion de sel, mais elle ne peut jamais acquérir le degré de la première liqueur. Lorsqu'elle marque 12 ou 15°, on la soutire après l'avoir laissée reposer quelques heures. On réunit cette liqueur à la première. Enfin, on traite le résidu une troisième fois par l'eau afin de l'épuiser complètement, résultat qu'on obtient en faisant bouillir la chaudière pendant quelques heures. Si le résidu présente encore de petits grains cristallins, on achève de l'épuiser par un nouveau lavage à l'eau bouillante, après l'avoir séparé de la troisième liqueur.

Toutes les liqueurs au-dessous de 10 sont trop faibles pour être évaporées. Dans un travail régulier, elles sont employées au lieu d'eau, pour le traitement des matières neuves, ce qui permet d'élever facilement leur degré à 18 ou 20.

Dans quelques fabriques, on opère la dissolution du prussiate impur dans des filtres en bois blanc ou en tôle. La série est ordinairement de quatre. Chaque filtre est muni d'un double fond percé de trous pour l'écoulement des liqueurs qui se dégagent de la masse. Après avoir recouvert ces doubles fonds d'une toile grossière ou d'une couche de paille de quelques centimètres d'épaisseur, on charge les filtres aux trois quarts de prussiate impur grossièrement pulvérisé. On verse sur la matière de l'eau chaude ou froide de manière que le mélange en soit recouvert de 10 à 12 centimètres. Après un contact de 12 ou 20 heures, on ouvre les robinets placés entre le fond et le double fond des filtres pour faire écouler les liqueurs ; ces liqueurs mar-

quent ordinairement 15° Baumé. On traite ensuite le résidu par 3 ou 4 lavages successifs; les liqueurs qui marquent moins de 10, sont passées sur des filtres neufs au lieu d'eau.

Ce dernier mode de lessivage est moins usité que le premier; il exige plus de temps et de main-d'œuvre; la matière se tasse fortement sur le double fond et se laisse difficilement pénétrer par l'eau, ce qui empêche de l'épuiser complètement de ses parties solubles. Nous croyons qu'on arriverait à des résultats plus avantageux en employant un appareil de lessivage méthodique, semblable à ceux dont on se sert pour le traitement des soudes brutes.

CONCENTRATION ET CRISTALLISATION.

Les liqueurs marquant au-dessus de 10° Baumé, sont mises à déposer pendant plusieurs jours dans un grand cuvier en forte tôle. Lorsqu'elles sont devenues parfaitement limpides, on les soutire à l'aide d'un siphon et on les soumet à l'évaporation dans une chaudière en cuivre, en fonte ou en plomb. La température ne doit pas excéder + 95° C., car en faisant bouillir, on détruit une quantité notable de prussiate de potasse. On concentre jusqu'à 34° Baumé; on enlève alors les liqueurs de la chaudière et on les verse dans des bassins en bois doublés en plomb pour les faire cristalliser. Lorsque la liqueur, complètement refroidie, ne dépose plus de cristaux, ce qui exige 5 à 6 jours, on décante les eaux-mères que l'on concentre de nouveau jusqu'à 48 ou 50°, sans bouillir. On verse ces liqueurs dans un *cristallisoir* semblable au premier, mais moins grand. Si on a soin d'agiter les liqueurs pendant le refroidissement, le prussiate se précipite sous la forme de petits cristaux grenus. Après quelques jours, on décante les eaux-mères, et on les concentre à siccité dans une chaudière en fonte pour en extraire la potasse. On emploie cette potasse pour la fonte des matières animales brutes, dans de nouvelles opérations.

Le prussiate de potasse, ainsi obtenu, n'est pas suffisamment pur pour être livré au commerce : il contient du carbonate et du sulfate de potasse. Pour le purifier, on réunit les cristaux de première et de seconde cristallisation dans une trémie où on les lave avec une petite quantité d'eau froide. Lorsque le sel est égoutté, on le place dans une chaudière en cuivre remplie d'eau aux trois quarts. On chauffe à + 90° C. environ, et pour favoriser la dissolution, on agite la liqueur; lorsque celle-ci marque 30° Baumé, on la verse bouillante dans un cuvier en bois doublé en plomb,

en la faisant passer à travers une toile tendue sur le cuvier. Lorsque la solution s'est éclaircie par le repos, ce qui exige quelques heures, on la décante encore chaude et on l'abandonne à la cristallisation dans un bassin doublé de plomb. les eaux-mères, soumises à une nouvelle concentration, donnent encore des cristaux qu'on réunit aux premiers. Tous les cristaux sont jetés sur une toile tendue par les quatre coins, où on les laisse égoutter. Après l'égouttage, on en opère la dessiccation dans une étuve chauffée à + 25 ou + 30° C. au plus.

Le prussiate de potasse ainsi purifié présente toutes les qualités requises pour être livré au commerce.

NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION DU PRUSSIATE DE POTASSE (1).

Depuis longtemps déjà, on avait songé à utiliser l'azote de l'air atmosphérique à la préparation du cyanoferrure de potassium, mais jusqu'à présent on n'avait trouvé aucun moyen pratique. Cette question aussi intéressante sous le rapport théorique, qu'importante sous celui des applications, vient d'être résolue de la manière la plus ingénieuse.

Voici comment M. Regnaud rend compte de ce nouveau procédé : « On chauffe à une haute température, dans des carneaux en briques, du charbon de bois imprégné d'une dissolution de carbonate de potasse, au milieu d'un courant d'air chaud qui a été privé de son oxygène par son passage à travers une longue colonne de coke incandescent. On retire de temps en temps la portion de charbon potassé qui est arrivé à la partie inférieure des carneaux, et l'on maintient ceux-ci constamment pleins, en introduisant de nouveau charbon potassé par les ouvertures supérieures.

Le charbon alcalin reste exposé, dans cette opération, pendant 10 heures environ, à l'action de l'azote. On le chauffe ensuite dans une chaudière en fer avec de l'eau et du fer spathique réduit en poudre fine. La liqueur filtrée et évaporée jusqu'à 32° Baumé, donne de très-beaux cristaux de prussiate de potasse très-pur. Le résidu de charbon est de nouveau imbibé d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse et repasse dans la fabrication. »

(1) M. F. Malepeyre, le savant rédacteur du *Technologiste*, a donné dans le tome XVIII de ce recueil, page 243, des détails très-complets et très-intéressants sur la fabrication du cyanoferrure de potassium par l'azote de l'air. Les résultats avantageux que ce procédé a fournis dans la pratique industrielle, le recommandent spécialement à l'attention de MM. les fabricants de produits chimiques. É. L.

Depuis une vingtaine d'années, M. Mallet, manufacturier-chimiste, a indiqué un procédé pour extraire le prussiate de potasse des résidus solides provenant de l'épuration du gaz de la houille. On fait d'abord sécher ces résidus, puis on les traite par une dissolution de carbonate de potasse qui transforme le cyanoferrure d'ammonium qu'ils contiennent, en cyanoferrure de potassium. En évaporant la liqueur dans une chaudière de fonte, on obtient, par le refroidissement, des cristaux de prussiate de potasse qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

D'après les expériences de M. Mallet, 100 parties de ces résidus secs peuvent fournir de 3 à 4 parties de prussiate de potasse, ou 6 à 8 de bleu de Prusse. Pour obtenir ce dernier produit, on décompose le prussiate en dissolution par un sel de fer.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DU PRUSSIATE DE POTASSE.

Ce sel est transparent, d'une belle couleur jaune citron. Il cristallise en prismes ou en tables. Il est inodore et inaltérable à l'air. Sa densité est de 1833. Sa saveur est douce avec un arrière-goût salé. 100 parties d'eau dissolvent à la température de + 15° C., 25 parties de ce sel, et environ 50 parties à la température de + 100° C. Soumis à l'action d'une faible chaleur, il abandonne les 12 pour 100 d'eau qu'il renferme; mais si on élève la température jusqu'au rouge et à l'abri du contact de l'air, il se décompose en dégageant de l'azote. En traitant le résidu par l'eau, on obtient une dissolution de cyanure de potassium; la portion de résidu insoluble est un carbure de fer.

Une des propriétés les plus caractéristiques de ce sel, est celle qu'il possède de former des précipités de différentes couleurs avec les dissolutions métalliques. C'est pour cette raison qu'on l'emploie comme réactif pour distinguer les métaux les uns des autres. (*Voyez* le tableau suivant, page 383.)

Le cyanoferrure de potassium est formé de :

Potassium	37.11
Fer	12.80
Cyanogène	37.27
3 atomes d'eau	12.82
	100.00

USAGES.

Ce sel est employé dans les arts pour fabriquer le *bleu de Prusse*, pour teindre la laine en bleu dit de *France* et dans

'impression des étoffes. Dans les fabriques de produits chiniques, on s'en sert pour obtenir le cyanure de potassium.)n l'a récemment proposé pour l'aciération du fer. C'est un les réactifs les plus fréquemment employés dans les labo·atoires.

Tableau des Couleurs des Précipités obtenus par le cyanoferrure de potassium.

Dans les DISSOLUTIONS SALINES de	Couleur DU PRÉCIPITÉ.
Zircone	Blanc ou jaune serin.
Manganèse.	Blanc légèrement jaunâtre.
Fer protoxydé.	Blanc abondant.
Fer peroxydé.	Bleu foncé abondant.
Etain.	Blanc.
Zinc.	Id.
Cadmium.	Id.
Chrome.	Vert.
Molybdène.	»
Tungstène.	»
Colombium.	Olive.
Antimoine.	Blanc.
Urane.	Couleur de sang.
Cérium.	Blanc.
Cobalt.	Vert d'herbe.
Titane.	Rouge brun (1).
Bismuth.	Blanc.
Cuivre protoxydé.	Id.
Cuivre deutoxydé.	Cramoisi.
Nickel.	Vert pomme.
Plomb.	Blanc.
Mercure deutoxydé.	Id.
Argent.	Blanc, bleu à l'air.
Palladium.	Olive.
Rhodium.	»
Platine.	»
Or.	Blanc.
Iridium.	Devient incolore.

(1) Vert gris, s'il y a présence de fer. (M. Vauquelin, *Journal de Physique*, LXVI, 345.)

CYANOFERRURES DE SODIUM, D'AMMONIUM, DE CALCIUM, DE BARYUM ET DE STRONTIUM.

On les obtient tous par le même procédé, en traitant le bleu de Prusse réduit en poudre fine par ces diverses bases en dissolution dans l'eau. Ce que nous dirons du premier devra s'appliquer aux autres.

On dissout de la potasse pure dans 10 fois son poids d'eau; on chauffe la dissolution dans une capsule de porcelaine, et lorsque la température est à 80° cent. environ, on y projette, en agitant la liqueur, du bleu de Prusse pur et en poudre fine, jusqu'à ce que les dernières portions ne soient plus décolorées; on porte la liqueur à l'ébullition, on la filtre, puis on la fait évaporer en consistance convenable pour obtenir des cristaux par le refroidissement.

Cette opération doit être légèrement modifiée pour le cyanoferrure d'ammonium qui peut s'obtenir à la température ordinaire.

CYANOFERRURE DE SODIUM.

Ce sel est jaune; il cristallise en prismes tétraèdres, terminés à l'une et à l'autre de leurs extrémités par des sommets dièdres. Les cristaux sont transparents; leur saveur est amère; ils s'effleurissent et perdent 37 pour 100 de leur poids. Plus solubles à chaud qu'à froid, l'alcool peut les dissoudre. Leur pesanteur spécifique est de 1,458.

CYANOFERRURE D'AMMONIUM.

Il est d'une couleur jaune, et ordinairement à l'état liquide.

CYANOFERRURE DE CALCIUM.

Ce sel se présente sous la forme de petits cristaux grenus, d'une amertume désagréable; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

CYANOFERRURE DE BARYUM.

Ce sel affecte la forme de prismes rhomboïdaux. Il se dissout dans 1920 parties d'eau froide, et dans 100 parties de ce liquide bouillant. Il est formé de :

CYANOFERRURE DE STRONTIUM.

Ce sel cristallise très-difficilement; par l'évaporation de la liqueur, on obtient une masse saline qui se dissout dans moins de quatre fois son poids d'eau froide.

CYANOFERRIDE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE ROUGE DE POTASSE.

Parmi les différents procédés que l'on a indiqués pour préparer ce sel, le plus avantageux consiste à faire passer un courant de chlore gazeux dans une dissolution de prussiate jaune de potasse à 12 ou 15° Baumé. Pour favoriser la réaction, on doit agiter continuellement la liqueur. Il est important de ne pas trop prolonger l'action du chlore et d'arrêter l'opération au moment précis où la dissolution ne produit plus de précipité bleu avec les sels de peroxyde de fer. Ce résultat obtenu, on porte la liqueur dans une chaudière de fonte et on la concentre jusqu'à 30° Baumé; on la verse alors dans des terrines de grès pour la faire cristalliser. Les eaux-mères, soumises à une nouvelle concentration, donnent encore des cristaux. Les cristaux que l'on obtient ainsi sont en longues aiguilles d'un jaune rougeâtre. On les purifie comme ceux du prussiate jaune, par une nouvelle dissolution dans l'eau bouillante (*voyez*, pour les détails de l'opération, à la page 380). Ce sel est alors en gros cristaux d'un rouge rubis. 100 kilog. de prussiate jaune fournissent de 65 à 70 kilog. de prussiate rouge.

On peut encore obtenir ce sel par le procédé suivant, indiqué par M. R. Boetger. On prépare, dit ce chimiste, une solution de cyanoferride de potassium, qu'on rend fortement alcaline au moyen de la potasse caustique, et on y ajoute une quantité correspondante de peroxyde de plomb. On fait bouillir pendant quelque temps, et la liqueur colorée en jaune foncé qui en résulte étant filtrée, évaporée et abandonnée au repos, fournit en très-peu de temps de très-beaux cristaux rouges de cyanoferride, qu'il n'est pas nécessaire de faire cristalliser plusieurs fois pour les obtenir d'une pureté parfaite.

Si, au lieu de potasse *caustique*, on se sert de carbonate de cette base, le cyanoferrure ne se transforme qu'en partie en cyanoferride.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel cristallise en prismes transparents d'un rouge rubis. Il est inaltérable à l'air. Sa solubilité est beaucoup moins considérable que celle du prussiate jaune; il exige, pour se dissoudre, 38 fois son poids d'eau froide, mais il est soluble dans une moindre quantité d'eau bouillante. Le prussiate rouge de potasse ne précipite pas les sels de peroxyde de fer; ce caractère le distingue du prussiate jaune, qui donne,

avec les mêmes sels, un précipité d'un beau bleu. Il est composé de :

Potassium.	35.68
Cyanogène.	47.32
Fer.	17.00
	100.00

USAGES.

Ce sel est principalement employé pour teindre la laine en bleu de France. Pour cet emploi, il est généralement préféré au prussiate jaune, parce que ce dernier communique à la couleur une teinte verdâtre qui en diminue la pureté et l'éclat. Il sert aussi dans les laboratoires, pour distinguer les sels de protoxyde de fer de ceux de peroxyde. Avec les premiers, il donne un précipité d'un bleu vif, tandis qu'avec les seconds il n'y a point de précipité.

Nous joignons ici le tableau des précipités que le prussiate rouge de potasse détermine dans les dissolutions des sels métalliques les plus usuels et les plus importants.

DISSOLUTIONS SALINES de	Couleurs DES PRÉCIPITÉS.
Alumine.	Point de précipité.
Protoxyde de manganèse. .	Gris brunâtre.
Protoxyde de fer.	Bleu foncé.
Sesquioxyde de fer.	Point de précipité.
Protoxyde de nickel.	Brun jaunâtre.
Protoxyde de cobalt.	Brun rougeâtre foncé.
Zinc.	Jaune orangé.
Cadmium.	Jaune.
Protoxyde de chrome. . . .	Point de précipité.
Protoxyde d'étain.	Blanc.
Bioxyde d'étain.	Blanc.
Bioxyde de cuivre.	Jaune verdâtre.
Plomb.	Point de précipité.
Bismuth.	Jaune-brun.
Protoxyde de mercure. . .	? Jaune.
Bioxyde de mercure.	? Jaune.
Argent.	Jaune orangé.
Or.	Brun jaunâtre.

On voit, par ce tableau, que le prussiate rouge de potasse donne, avec les sels métalliques, des précipités qui diffèrent essentiellement, par leurs couleurs, de ceux que l'on obtient avec le prussiate jaune (*voir* le tableau précédent, page 383).

SESQUICYANOFERRURE DE POTASSIUM OU BLEU DE PRUSSE.

Ce composé est une des plus belles matières colorantes bleues que l'on connaisse. Dans les laboratoires, on obtient le bleu de Prusse en versant, jusqu'à cessation de précipité, une dissolution de *prussiate rouge de potasse* dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer; on l'obtient également en traitant un sel de fer au maximum d'oxydation, par une dissolution de *prussiate jaune de potasse*. Dans les deux cas, on obtient un précipité de bleu de Prusse qu'on lave à diverses reprises avant de l'employer.

Dans les arts, on suit une marche différente pour préparer ce produit; on décompose d'abord une dissolution de *prussiate jaune de potasse* par une autre de sulfate de protoxyde de fer. On obtient un précipité blanc grisâtre que l'on sépare de la liqueur surnageante; pour transformer ce précipité en bleu de Prusse, on le traite par un sel de fer au maximum d'oxydation; c'est ce procédé que nous allons décrire.

FABRICATION DU BLEU DE PRUSSE.

1. PRÉPARATION DE LA DISSOLUTION DE SULFATE DE FER.

Pour préparer cette dissolution, on fait usage d'une chaudière en fonte ou en tôle de la contenance de 500 litres environ. On dépose dans cette chaudière 300 litres d'eau que l'on chauffe à + 80 ou + 85° C. Quand l'eau a atteint cette température, on y ajoute peu à peu, et en agitant, 50 kilog. de sulfate de fer aussi pur que possible, et surtout bien exempt de cuivre, car ce métal communique au bleu de Prusse une teinte brunâtre qui le déprécie. Aussi, lorsque le sel de fer renferme du cuivre, on doit faire bouillir la solution pendant dix minutes ou un quart-d'heure avec quelques kilogrammes de tournure ou de limaille de fer, afin d'en séparer le cuivre. Lorsque le sel est complètement dissous, on verse la dissolution bouillante dans un cuvier en bois blanc dans lequel on la laisse refroidir.

2. PRÉPARATION DE LA DISSOLUTION DE PRUSSIATE DE POTASSE.

Pour décomposer complètement les 50 kilog. de sulfate de fer, on doit employer 60 kilog. de prussiate jaune de potasse ou cyanoferrure de potassium. Pour procéder à la dis-

solution de ce sel, on le dépose dans une chaudière absolument semblable à la première et remplie d'eau aux trois quarts de sa capacité; on chauffe à + 50 environ, et lorsque le sel est fondu, on soutire la solution comme il a été indiqué pour celle du sulfate de fer.

Les deux dissolutions, recueillies séparément dans des cuviers, y déposent un léger sédiment. Lorsqu'elles sont devenues parfaitement limpides, on procède à la *précipitation*.

PRÉCIPITATION.

Pour procéder à cette opération, on fait usage de deux cuves (pl. 12, fig. 225). La cuve inférieure A, appelée *cuve à précipitation*, doit être de la contenance de 18 à 20 hectolitres. On y verse d'abord 5 à 6 litres d'eau froide, puis on y fait arriver ensuite la dissolution décantée de prussiate de potasse. Cela fait, on charge la cuve supérieure B avec la dissolution de sulfate de fer qu'on a également décantée sur le sédiment. Les sédiments des deux cuves sont mis à égoutter sur des toiles; le liquide d'égouttage qui provient du prussiate de potasse est versé dans la cuve A, et celui du sulfate de fer dans la cuve B.

Lorsque les deux cuves A et B sont chargées, on ouvre le robinet C que la cuve B porte près du fond, et on fait couler en filet mince, la dissolution de sulfate de fer dans la solution de prussiate de potasse placée dans la cuve inférieure A. Dès que l'écoulement a commencé, un ouvrier muni d'un râble agite continuellement dans la cuve à précipitation, afin d'opérer le mélange des liqueurs. Cette opération est absolument indispensable, car c'est d'elle, en partie, que dépend la beauté du bleu de Prusse, qui, autrement, aurait un aspect cristallin et grenu. Le précipité de cyanoferrure de potassium et de protosulfate de fer qui se forme est d'un blanc grisâtre; il ne prend cette riche nuance bleue qui distingue les beaux bleus de Prusse du commerce, qu'après qu'il a été soumis à l'opération de l'avivage, opération que nous décrirons dans le paragraphe suivant.

Lorsque les deux liqueurs ont été mélangées ensemble, on continue encore l'agitation pendant trois quarts-d'heure ou une heure. Au bout de ce temps, on couvre très-exactement la cuve et on abandonne le mélange au repos pendant quelques jours, afin que le précipité puisse se déposer. Ce résultat obtenu, on décante la liqueur claire surnageante au moyen de robinets fixés sur la cuve à des hauteurs différentes.

Cette liqueur contient en dissolution du sulfate de potasse qu'on peut en extraire par l'évaporation. Le précipité qui

reste au fond de la cuve est placé sur des filtres en toile serrée pour le faire égoutter. Lorsqu'il a acquis la consistance d'une bouillie épaisse, on le transporte dans une chaudière en cuivre pour le soumettre à l'*avivage*.

AVIVAGE DU BLEU DE PRUSSE.

Le précipité de cyanoferrure et de protosulfate de fer préparé comme il vient d'être dit, est d'un blanc grisâtre, ou d'un bleu terne s'il a été exposé pendant quelque temps au contact de l'air atmosphérique. Pour le faire passer au bleu foncé, on doit le traiter de la manière suivante :

A cet effet, aussitôt que ce précipité est égoutté, on le place dans un chaudière de cuivre contenant 200 litres environ de perchlorure de fer à 5° Baumé (1). On chauffe le mélange, mais sans bouillir, en l'agitant continuellement. Au bout de quelque temps, on remarque que la couleur est devenue d'un bleu foncé très-beau; on prend alors un petit échantillon que l'on jette sur un filtre en papier sans colle. Si, en versant quelques gouttes de prussiate de potasse dans la liqueur filtrée, on obtient un précipité bleu, l'opération est terminée. Si, au contraire, on n'obtient qu'un précipité blanc, on ajoute peu à peu dans la chaudière de la dissolution de perchlorure de fer, jusqu'à ce qu'un nouvel essai exécuté de la même manière que le premier, colore en bleu la liqueur filtrée. Quand ce résultat est obtenu, la couleur a atteint le maximum d'intensité qu'on peut lui communiquer. On ouvre alors le robinet de vidange de la chaudière, et on fait écouler le mélange dans une cuve placée à proximité. Dès que la masse entière est écoulée dans cette cuve, on y verse 4 ou 5 hectolitres d'eau froide, et après avoir brassé pendant une heure, on laisse déposer quelques jours. Au bout de ce temps, on soutire la liqueur éclaircie, et on continue à laver la couleur jusqu'à ce que les eaux de lavage sortent limpides, incolores et sans saveur. L'expérience prouve que les eaux calcaires et ferrugineuses sont peu favorables pour ces lavages; l'eau de rivière bien déposée est généralement préférée.

Dans cette opération, l'oxydation ou avivage du bleu de Prusse résulte de la décomposition du perchlorure de fer qui se transforme en protochlorure. On pourrait remplacer ce sel par l'azotate de peroxyde de fer, mais cette substitution serait peu avantageuse sous le rapport de l'économie.

Nota. Nous ferons remarquer que les sels de fer au maximum d'oxydation ne sont pas les seuls agents chimiques que

(1) Nous avons décrit la préparation de ce sel dans le 3e vol., page 430.

l'on emploie pour faire passer au bleu le précipité blanc de cyanoferrure et de protosulfate de fer; le peroxyde de manganèse, le chlore, l'eau régale, les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique et chromique, sont aussi des agents d'oxydation très-propres au bleuissage de cette couleur. Seulement leur emploi est plus dispendieux que celui du perchlorure de fer, sans produire des résultats meilleurs.

Quoiqu'il en soit, l'avivage par les agents chimiques est absolument indispensable pour donner de l'éclat et de la stabilité à cette couleur. Sans l'emploi de ces agents, on ne peut obtenir que du bleu de Prusse en pâte, car lorsqu'on veut le dessécher, il passe au vert.

DESSICCATION.

Après l'avivage et le dernier lavage, on laisse déposer le mélange pendant plusieurs jours, puis on soutire la liqueur surnageante aussi près que possible de la couleur. Celle-ci est alors retirée de la cuve et mise à égoutter dans des caisses quadrangulaires percées de trous et doublées de toile. Lorsque la matière a pris de la consistance, on renverse les caisses pour en retirer les pains que l'on expose pendant 15 jours ou 3 semaines dans un séchoir à air libre. Au bout de ce temps, on les découpe en petits parallélipipèdes oblongs, tels qu'on les trouve dans le commerce, puis on achève leur dessiccation dans une étuve à air chaud dont la température ne doit pas dépasser + 75° C.

Le bleu de Prusse ainsi préparé est d'un bleu intense. Il se distingue par la finesse et l'homogénéité de son grain, et par un reflet rouge de feu qu'on ne trouve pas dans les produits de qualité inférieure. Il a aussi une plus grande légèreté que ces derniers, renferme un principe colorant plus abondant et plus pur, et se mélange plus facilement avec le jaune de chrome et les bases blanches. Des proportions que nous avons indiquées ci-dessus, on obtient de 45 à 48 kilog. de bleu de Prusse de la première qualité.

Nota. Lorsqu'on veut obtenir des bleus de qualités inférieures, on mélange à la couleur humide, préparée comme il vient d'être dit, et après les lavages, de 10 à 40 pour 100 d'alumine pure (1) ou d'amidon de première qualité. Si l'on fait usage de ces substances, on doit d'abord les passer au tamis de soie, et après les avoir incorporées au bleu humide, on broie le mélange sous des meules, afin d'avoir un produit d'une

(1) Nous avons décrit les divers modes d'extraction de l'alumine, dans le 2e vol., pages 137, 138 et 139. E. L.

composition homogène. En ce qui concerne la dessiccation et le découpage, on opère exactement comme pour le bleu pur; seulement, il faut avoir l'attention de ne pas chauffer l'étuve au-delà de + 60° C.

Le bleu de Prusse pur est composé de :

Carbone.	25.75
Azote.	29.82
Fer.	44.43
	100.00

Il est employé dans les fabriques de papiers peints et dans la peinture.

BLEU DE PRUSSE SOLUBLE.

On l'obtient en faisant digérer le bleu de Prusse pur et réduit en poudre fine dans deux fois son poids d'acide chlorhydrique à 22° Baumé. Au bout de 48 heures, on lave le produit avec soin pour en éliminer l'acide, puis on l'étend en couche sur une toile pour le faire sécher à l'ombre.

Après ce traitement par l'acide chlorhydrique, on broie le bleu de Prusse avec 1/6 de son poids d'acide oxalique cristallisé; on lave ensuite avec une petite quantité d'eau froide, qui entraîne la plus grande partie de l'acide oxalique employé : le bleu est alors soluble dans 250 parties d'eau froide. La dissolution est d'un bleu intense très-vif; si l'on veut l'employer pour l'écriture, on y ajoute une petite quantité de mucilage de gomme arabique.

M. Reade, chimiste anglais, a récemment indiqué un nouveau procédé pour préparer le bleu de Prusse soluble. Il l'obtient en ajoutant, à du prussiate jaune de potasse, une quantité convenable d'iodure de fer avec excès d'iode. Dans cette réaction, le fer et le cyanogène forment, avec une portion du potassium et de l'iode, un précipité de cyanoiodure de fer : on recueille ce précipité sur un filtre et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, puis on le fait sécher à l'ombre. Après la dessiccation, ce bleu est complètement soluble dans l'eau.

USAGES.

Le bleu de Prusse soluble est employé pour préparer l'encre bleue et, comme couleur, par les peintres et les dessinateurs. Dans les manufactures de toiles peintes, on s'en sert pour la préparation des bleus d'application pour les impressions sur soie et sur coton. Pour cet emploi il produit des nuances d'une fraîcheur et d'une pureté de ton, que l'on n'obtiendrait jamais avec le bleu de Prusse ordinaire.

SECTION HUITIÈME.

Sels ammoniacaux.

Nous avons décrit dans le premier volume, pages 73 et suivantes, les divers modes de préparation de l'ammoniaque liquide. Nous allons nous occuper maintenant des principaux sels ammoniacaux.

SULFATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

Equivalent = 937.30.

PRÉPARATION DU SULFATE D'AMMONIAQUE PUR.

Dans les laboratoires, on obtient facilement ce sel à l'état de pureté, en saturant par l'ammoniaque de l'acide sulfurique étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau. En évaporant convenablement la liqueur, on obtient, par le refroidissement, de beaux cristaux incolores de sulfate d'ammoniaque.

PRÉPARATION DU SULFATE D'AMMONIAQUE POUR LES ARTS.

Dans les fabriques, on se procure économiquement ce sel en décomposant par le sulfate de chaux (plâtre), les liqueurs ammoniacales qui proviennent de la préparation du charbon animal en vase clos (*voir* la page 298 du premier volume). Ces liqueurs sont mises à déposer pendant quelque temps dans de grandes cuves. Par le repos, la plus grande partie de l'huile s'en sépare et vient nager à la surface où on l'enlève avec des cuillers. Le liquide aqueux tient en dissolution le carbonate d'ammoniaque qui retient toujours une certaine quantité d'huile. On filtre ces liqueurs à travers une couche épaisse de sulfate de chaux réduit en poudre; le carbonate d'ammoniaque et le sulfate de chaux se décomposent réciproquement et échangent leur base : de là résulte du sulfate d'ammoniaque qui passe à travers le filtre, et du carbonate de chaux qui reste mélangé avec de l'huile animale. La solution de sulfate d'ammoniaque est ensuite évaporée dans de grandes chaudières en plomb, jusqu'à forte pellicule, puis mise à cristalliser dans de grands bassins doublés en plomb. On décante les eaux-mères que l'on fait évaporer de nouveau. Les cristaux retirés de la première et de la seconde cristallisation, sont mis à égoutter dans de grands paniers, puis on les fait sécher. Dans cet état, ils sont impurs et colorés en jaune par une assez grande quantité d'huile animale.

Pour les en dépouiller, on les calcine légèrement dans une chaudière de fonte, en ayant le soin de les remuer avec une spatule, et de ne pas chauffer trop fortement afin d'éviter de décomposer du sulfate; une partie de l'huile se volatilise, une autre portion se trouve décomposée par la chaleur, et il reste du charbon provenant de cette décomposition, ce qui donne au sulfate une couleur noire. Dans cet état, il est employé à la préparation de l'*ammoniaque liquide* et du *sel ammoniac*. Si l'on veut obtenir le sulfate dans un plus grand état de pureté, et surtout exempt d'huile animale, il faut d'abord le dissoudre dans de l'eau, ensuite le faire bouillir avec du charbon animal, puis l'évaporer convenablement pour en obtenir des cristaux que l'on est obligé quelquefois de purifier de nouveau.

Quelques fabricants, au lieu de décomposer le sulfate de chaux par le carbonate d'ammoniaque, saturent ce dernier sel par l'acide sulfurique; mais comme, par la calcination, le sulfate d'ammoniaque passe à l'état de sulfate acide, on doit, pour éviter la perte d'une portion d'ammoniaque, mettre dans les liqueurs un léger excès d'acide sulfurique, puis filtrer à travers du sable sur lequel on place du charbon animal pour enlever une portion de l'huile empyreumatique; lorsqu'on opère dans le voisinage de grandes villes, on peut employer avec avantage l'acide sulfurique qui a servi à l'épuration de l'huile de colza.

Au lieu de sulfate de chaux, on décompose quelquefois les liqueurs ammoniacales brutes par une dissolution concentrée de sulfate de fer. Il y a double décomposition; il se forme du sulfate d'ammoniaque qui reste en dissolution et de l'oxyde de fer qui se dépose en entraînant la plus grande partie des matières huileuses. On décante ou on filtre et on évapore la dissolution pour la faire cristalliser. Le sulfate d'ammoniaque ainsi obtenu est légèrement coloré en jaune; on le purifie comme il est dit dans le premier procédé; il est alors suffisamment pur pour les usages auxquels on le destine.

Dans les grandes villes, on emploie quelquefois à la préparation de ce sel les urines putréfiées. On les distille d'abord dans un alambic en fer et on arrête l'opération lorsqu'on a recueilli un tiers de la liqueur employée. Tout le carbonate d'ammoniaque se trouve dans le produit distillé. Pour transformer ce sel en sulfate d'ammoniaque, on procède comme pour les liqueurs provenant de la carbonisation des os. Dans quelques fabriques, on condense les vapeurs ammoniacales qui proviennent de la distillation des urines

dans une cuve doublée en plomb contenant de l'acide sulfurique à 50° Baumé. En procédant ainsi, on obtient directement du sulfate d'ammoniaque qu'on purifie comme il est dit plus haut.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est solide, incolore, d'une saveur amère et piquante. Il cristallise sous la forme de prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces. Il est soluble dans 2 fois son poids d'eau à la température de + 16° C. et dans son poids d'eau bouillante. Exposé à l'action de la chaleur, il abandonne d'abord une portion d'ammoniaque et passe à l'état de bisulfate. Si la température est élevée jusqu'au rouge cerise, il se décompose complètement; il se dégage de l'eau, de l'azote et du bisulfite d'ammoniaque qui se volatilise sans altération. Le sulfate neutre d'ammoniaque est composé de :

Ammoniaque	25.758
Acide sulfurique	60.606
Eau	13.636
	100.000

USAGES.

Il sert à la préparation de l'ammoniaque liquide, du carbonate et du chlorhydrate d'ammoniaque. On en emploie une quantité énorme pour la fabrication de l'alun ammoniacal. Quelques chimistes désignent le sulfate d'ammoniaque sous le nom de *sulfate d'ammonium.*

BISULFATE D'AMMONIAQUE.

Ce sel peut être obtenu en sursaturant le sulfate neutre par l'acide sulfurique étendu de 5 à 6 fois son poids d'eau. Par l'évaporation de la dissolution, le bisulfate d'ammoniaque cristallise. Ce sel est blanc et a une réaction fortement acide.

Sulfite d'ammoniaque, tome III, page 180.

AZOTATE D'AMMONIAQUE.

Nous avons décrit la préparation de ce sel en traitant des azotates. (*Voir* à la page 216 du tome III.)

BORATE D'AMMONIAQUE.

De même que pour les deux sels précédents, nous renvoyons pour sa préparation, au tome III, page 287.

Tungstate d'ammoniaque, tome III, page 410.
Fluorure d'ammonium, tome III, page 473.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

Nous avons décrit sa préparation en traitant des phosphates. (Page 255, tome III.)

Nous avons déjà signalé la propriété que possède le phosphate d'ammoniaque de rendre les tissus imcombustibles. Nous croyons devoir revenir sur cette question et reproduire la note suivante, que nous empruntons au *Moniteur scientifique*.

IMCOMBUSTIBILITÉ DES TISSUS.

Le borax, l'alun, le verre soluble et le phosphate d'ammoniaque ont été proposés pour rendre les matières organiquès moins inflammables. Pour le bois, les tissus forts et grossiers, on peut employer indifféremment l'un de ces sels; mais il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de tissus fins et légers, qui sont précisément ceux dont l'inflammabilité est la plus grande.

Le borax rend le tissu dur; il produit de la poussière et a la propriété de se boursouffler dès l'opération du repassage; l'alun présente les mêmes défauts et possède en outre la propriété très-nuisible d'affaiblir très-fortement la fibre textile des tissus très-fins, et de les rendre aptes à se déchirer sous le moindre effort. Le verre soluble rend les tissus durs et cassants et n'est pas non plus sans action sur la fibre, dont il diminue l'élasticité et la ténacité.

Le phosphate d'ammoniaque seul ne présente aucun de ces défauts. On peut l'associer sans inconvénient à une certaine quantité de sel ammoniacal; il peut être introduit dans l'empois dont on se sert pour apprêter les tissus, ou bien on le dissout dans 20 fois son poids d'eau, et on en imprègne le tissu, qu'on fait ensuite sécher à l'air et qu'on repasse comme à l'ordinaire. Le prix de revient du phosphate d'ammoniaque est assez bas pour ne pas s'opposer à son emploi quand il est nécessaire de le répéter après chaque lessive.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE OU SEL AMMONIAC.

Équivalent = 668.2.

Ce sel est le plus important de tous ceux que forme l'ammoniaque. Il existe tout formé dans la nature : on le trouve sublimé dans les cratères des volcans et en dissolution dans

les eaux de quelques lacs, notamment en Toscane. L'Egypte a eu pendant longtemps le monopole de la fabrication du sel ammoniac. Les habitants de ce pays l'obtiennent en soumettant la suie provenant de la combustion des excréments des chameaux à l'action d'une forte chaleur dans des ballons de verre, pl. 15, fig. 272. Le sel ammoniac se sublime et vient se condenser à la partie supérieure des vases, sous la forme de pains d'un blanc grisâtre. Après l'opération on brise les ballons pour en retirer le sel.

Depuis longtemps déjà, l'industrie n'est plus tributaire de l'Egypte pour ce sel. Aujourd'hui on le prépare dans les manufactures de l'Europe avec des produits d'origine différente :

1° Avec les liqueurs ammoniacales qui proviennent de la distillation ou carbonisation des os en vases clos;

2° Avec les urines putréfiées des vidanges des villes;

3° Avec les résidus solides provenant de l'épuration du gaz de la houille.

FABRICATION DU SEL AMMONIAC AVEC LES LIQUEURS PROVENANT DE LA DISTILLATION DES OS.

Nous avons vu, en traitant de la fabrication du sulfate d'ammoniaque, page 392, que ces liqueurs sont obtenues, en grande quantité, par la carbonisation des os en vase clos. Après chaque opération, on les extrait des condensateurs et on les porte dans de grandes cuves où on les laisse reposer pendant plusieurs jours. L'huile qu'elles tiennent en dissolution s'en sépare et vient nager à la surface; on enlève cette huile avec une cuillère et après l'avoir filtrée, on la livre au commerce sous le nom d'*huile animale de Dipel*.

Les liqueurs ainsi éclaircies, marquent de 9 à 10 à l'aréomètre de Baumé. Elles sont composées en grande partie de carbonate d'ammoniaque en dissolution. Pour transformer ce sel en chlorhydrate d'ammoniaque, on peut employer différents procédés : nous nous bornerons à décrire ceux dont on fait usage dans les fabriques.

Premier procédé.

On filtre les liqueurs à travers une couche épaisse de sulfate de chaux réduit en poudre fine. Il y a double décomposition ; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque. Pour transformer ce sel en chlorhydrate, on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin, dans les proportions de parties égales des deux sels supposés secs, et on porte le mélange à l'ébullition. Les deux

sels se décomposent réciproquement : on obtient du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque. On les sépare l'un de l'autre par l'évaporation et la cristallisation : le sulfate de soude étant le moins soluble à la température d'ébullition de la dissolution, cristallise le premier; on l'enlève à mesure avec un râteau. Le chlorhydrate d'ammoniaque reste dans les eaux-mères; on continue ensuite l'évaporation jusqu'à pellicule pour faire cristalliser le sel. Au bout de quelques jours, les cristaux sont mis à égoutter et à sécher pour être purifiés par sublimation.

Dans quelques fabriques, on évapore à siccité la dissolution des deux sels, sans en séparer le sulfate de soude. On soumet ensuite le résidu solide à la sublimation pour en retirer le sel ammoniac : le sulfate de soude reste dans le creuset. Ce procédé est moins usité que le premier.

Deuxième procédé.

On remplit un bassin en plomb, jusqu'aux deux tiers, de liqueurs de carbonate d'ammoniaque brut; on verse dans ces liqueurs de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès; on laisse reposer, puis on décante le liquide surnageant pour le faire évaporer jusqu'à forte pellicule, dans des chaudières en plomb. Lorsqu'elles sont à ce terme, on les met cristalliser pendant 3 ou 4 jours dans des bassins également en plomb; au bout de ce temps, on décante les eaux-mères que l'on fait évaporer et cristalliser de nouveau.

Les cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque ainsi obtenus, sont très-impurs, car ils contiennent toujours une certaine quantité d'huile qui les colore en jaune. Pour les purifier, on les chauffe sur la sole d'un four à réverbère, à une température inférieure de celle à laquelle le sel se volatilise.

Par cette torréfaction, on décompose la matière organique. On dissout alors le sel dans l'eau, et pour le blanchir on ajoute du noir animal en poudre. Au bout de quelque temps, on filtre la solution bouillante, puis on l'évapore à siccité pour sublimer le sel.

Troisième procédé.

Ce mode de traitement du carbonate d'ammoniaque, ne diffère du précédent qu'en ce qu'au lieu d'employer de l'acide, on se sert du chlorure de manganèse, tel qu'on le retire des appareils qui ont servi à la préparation du chlore; les deux sels se décomposent, il se forme du carbonate de man-

ganèse, de fer et de chaux insolubles, et du chlorhydrate d'ammoniaque soluble. Après l'avoir séparé du dépôt par la décantation, on le fait évaporer et cristalliser. Pour purifier ce sel, on procède comme il est dit dans le deuxième paragraphe.

FABRICATION DU SEL AMMONIAC AVEC LES URINES PUTRÉFIÉES.

Ces urines contiennent une grande quantité de carbonate d'ammoniaque. Pour en fabriquer du chlorhydrate d'ammoniaque, on les distille dans un alambic et l'on condense les vapeurs dans de l'acide chlorhydrique à 17 ou 18° Baumé. L'appareil se compose d'une chaudière en fer A, pl. 15, fig. 268, de la contenance de 16 à 18 hectolitres, placée sur un foyer B; du sommet de cette chaudière part un tube CC, qui conduit les vapeurs ammoniacales dans une cuve D doublée en plomb.

Pour mettre l'appareil en train, on charge la chaudière A avec 12 hectolitres d'urines putréfiées et on y ajoute de 35 à 40 kilogrammes de chaux éteinte; d'autre part, on remplit aux deux tiers la cuve D d'acide chlorhydrique aux degrés indiqués ci-dessus.

Tout étant convenablement disposé, on applique le feu à la chaudière. Sous l'influence de la chaleur, la chaux décompose le carbonate d'ammoniaque et en dégage l'ammoniaque caustique qui passe par le tube CC dans la solution acide de la cuve D. A mesure que l'ammoniaque se trouve en contact avec l'acide, il s'y combine et donne naissance à du chlorhydrate d'ammoniaque, qui, à raison de la température élevée du mélange, y reste en dissolution. Lorsque les liqueurs de la chaudière sont complètement épuisées de toute leur ammoniaque, on les évacue et on les remplace par de nouvelles urines putréfiées avec la même addition de chaux éteinte que ci-dessus. On doit continuer la distillation jusqu'au moment où tout l'acide dans la cuve D se trouve complètement neutralisé, c'est-à-dire parfaitement saturé par l'ammoniaque. Alors on soutire la dissolution saline par le robinet E, et après l'avoir filtrée à travers une toile serrée, elle est versée bouillante dans un bassin en plomb ou doublé avec ce métal, où on l'abandonne pour la faire cristalliser. Quelques jours après, on soutire les eaux-mères et on enlève les cristaux de sel ammoniac, qu'on dépose sur des toiles tendues où ils s'égouttent et se dessèchent. Les eaux-mères peuvent encore fournir une nouvelle cristallisation par l'évaporation. Mais dans un travail continu, il est

avantageux de les faire resservir, après addition d'acide, à une nouvelle opération. Le chlorhydrate d'ammoniaque ainsi obtenu est purifié par sublimation.

FABRICATION DU SEL AMMONIAC AVEC LES RÉSIDUS SOLIDES DE L'ÉPURATION DU GAZ DE LA HOUILLE PAR LES SELS MÉTALLIQUES.

M. Mallet, auquel l'industrie du gaz doit ses perfectionnements les plus importants, a le premier indiqué l'emploi des sels métalliques neutres pour l'épuration rationnelle et économique du gaz de l'éclairage. Ce chimiste prépare ses mélanges épurateurs avec des dissolutions concentrées de chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlore ou de sulfate de fer, qu'il mélange dans la proportion de 20 à 25 pour 100 avec de la sciure de bois parfaitement sèche. Après avoir servi à l'épuration du gaz, ces mélanges, indépendamment do plusieurs composés fort complexes, renferment une quantité importante de produits ammoniacaux. Aujourd'hui, on les exploite industriellement pour la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque. Voici comment on opère : lorsque ces résidus arrivent des usines à gaz, on les place dans des cuviers en bois blanc percés à leur base d'un trou garni d'un robinet; on verse par-dessus une quantité d'eau suffisante pour imbiber complètement la masse. Au bout de 12 heures, on fait écouler les liqueurs en ouvrant les robinets qui se trouvent au bas des cuviers. On verse alors ces liqueurs dans une seconde série de cuviers semblables aux premiers et remplis de résidus frais. Quelques heures après, on fait écouler de nouveau. Après quatre passages successifs sur des résidus frais, les liqueurs marquent de 8 à 10° à l'aréomètre de Baumé. En passant ensuite deux fois de suite de l'eau pure sur les résidus, on les épuise complètement des matières solubles. On repasse ces liqueurs faibles sur des cuviers chargés de matériaux frais pour les amener au degré voulu.

Les liqueurs marquant de 8 à 10° sont mises à déposer pendant plusieurs jours; lorsqu'elles sont devenues parfaitement limpides, on les décante dans une grande cuve doublée en plomb où on les sature par l'acide chlorhydrique que l'on doit employer en léger excès. On les évapore ensuite dans des chaudières en plomb jusqu'à 17° Baumé, bouillantes, et quelquefois 14 ou 15°, lorsque le sel commence à se précipiter. On fait cristalliser dans des bassins en plomb, de forme rectangulaire; ces bassins ont 2 mètres de longueur, 1m,50 de largeur et 25 ou 30 centimètres de profon-

deur. La cristallisation commence rapidement par suite du refroidissement; on la trouble en agitant la dissolution avec un râteau. Au bout de 48 heures, on soutire les eaux-mères; les cristaux sont lavés avec un peu d'eau et mis à égoutter pendant 18 ou 20 heures. Ces cristaux ont une teinte brune due à la présence d'une petite quantité de matière organique. Pour les purifier et les blanchir, on les chauffe sur la sole d'un four à réverbère; la température doit être un peu inférieure à celle à laquelle le sel se sublime, mais cependant suffisante pour volatiliser ou décomposer les matières étrangères. Lorsqu'on juge que ce résultat est atteint, on retire la matière du four et on la porte dans une grande chaudière en plomb contenant de l'eau. On chauffe pour faciliter la dissolution du sel qu'on rend plus prompte par l'agitation du mélange. Quand la liqueur bouillante marque 16° Baumé, on y ajoute du charbon animal en poudre fine dans le rapport de 5 pour 100 du poids du sel brut. On fait bouillir 10 minutes ou un quart-d'heure, puis on filtre la liqueur bouillante à travers des chausses en laine disposées au-dessus d'un cristallisoir en plomb. Après la cristallisation, on soutire les eaux-mères; le sel est enlevé des cristallisoirs, et légèrement lavé avec un peu d'eau froide. On le fait ensuite égoutter, puis on le dessèche dans un four spécial chauffé très-modérément. Ce four consiste en une forte plaque en fonte de 3 mètres de longueur sur 1m.50 de largeur, chauffée par-dessous par un foyer. Cette plaque est revêtue d'un carrelage, sur lequel on dépose le sel, parce que le contact immédiat du métal le colorerait. Lorsqu'il est suffisamment sec, on l'embarille.

Les eaux-mères et celles provenant des lavages du sel brut et du sel raffiné sont filtrées dans un cuvier portant un double fond percé de trous et recouvert d'une forte toile. Ces liqueurs sont ensuite employées, au lieu d'eau pure, pour faire subir un premier lavage au sel brut qui sort des cristallisoirs. Le chlorhydrate d'ammoniaque ainsi préparé se présente sous la forme de beaux cristaux incolores parfaitement purs.

Par une particularité remarquable et encore inexpliquée, le chlorhydrate ainsi obtenu se sublime moins bien que celui que l'on se procure par la décomposition des liqueurs de carbonate d'ammoniaque, provenant de la distillation des os et des matières animales : c'est pourquoi on l'emploie à l'état de cristaux, soit pour préparer l'ammoniaque, soit pour fabriquer les autres sels ammoniacaux.

SUBLIMATION DU SEL AMMONIAC.

La sublimation est la dernière opération que l'on fait subir au sel ammoniac pour l'avoir blanc, pur et sous la forme de pains hémisphériques, ainsi que l'exige le commerce. Dans les fabriques, cette sublimation s'opère dans des vases en grès chauffés dans un fourneau de galère.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Pl. 15, fig. 273. Coupe de la galère, suivant la ligne *ab*.

ABCD, massif du four; E, foyer; F, cendrier; G, grille.

H, barre de fer qui soutient les vases sublimatoires.

II, plaque en fer battu, percée de trous pour donner passage aux vases.

KKK, etc., vases sublimatoires disposés sur deux rangs, au nombre de dix-huit ordinairement.

L, chaudière en plomb servant à évaporer les liqueurs du chlorhydrate d'ammoniaque.

M, cheminée.

O, registre pour régler le tirage.

Pl. 15, fig. 274. Coupe perpendiculaire à *ab*.

ABCD, massif du four; E, foyer; F, cendrier; G, grille.

HHH'H', barres de fer qui soutiennent les vases sublimatoires.

II, plaque en fer battu.

KK, vases sublimatoires.

Pl. 15, fig. 275. Plan de la galère.

Pl. 15, fig. 276. Vase sublimatoire A; B, couvercle de terre pour le recouvrir.

Les vases qui servent à la sublimation sont en grès, et avant d'y mettre la matière, on les lute avec un mélange de terre à four et de crottin de cheval.

OPÉRATION.

On introduit dans chaque vase, que l'on ne remplit qu'à moitié, du chlorhydrate d'ammoniaque préalablement desséché. Ces vases sont ensuite placés dans la galère, et l'espace vide qu'ils laissent entre leurs parois et l'ouverture pratiquée dans la plaque de fer est garni de terre à four pour les préserver du contact immédiat de l'air froid. On remplit la chaudière en plomb L de liqueurs à évaporer, et durant l'opération on a le soin de les remplacer à mesure qu'elles s'évaporent.

Le feu, au commencement de l'opération, doit être conduit avec lenteur pour donner aux vases le temps de s'échauffer.

Ceux-ci sont maintenus débouchés pour faciliter le dégagement de l'eau que peut encore retenir le sel. On augmente ensuite le feu, que l'on règle, afin d'obtenir une sublimation ni trop lente, ni trop rapide; d'abord l'eau se dégage, et quand les vapeurs sont dissipées, on recouvre l'orifice de chaque vase avec un petit cône en gres P. Le sel ammoniac se réduit en vapeur et vient se condenser à la partie supérieure des vases KKK, sous la forme d'une poudre fortement agglomérée. La sublimation dure de 12 à 15 heures; lorsqu'elle est terminée, on donne un coup de feu soutenu pendant quelque temps afin de faire éprouver au sel sublimé un commencement de fusion. L'opération dure en tout 24 à 30 heures. Quand elle est terminée, on laisse refroidir les vases que l'on brise pour en retirer les pains de sel ammoniac. Ces pains sont d'un blanc un peu grisâtre, d'un aspect corné. Ils ont ordinairement 30 centimètres de diamètre et 10 centimètres d'épaisseur. Leur poids varie de 9 à 10 kilog.

100 kilog. d'os frais carbonisés en vase clos (t. 1er, p. 298), donnent une quantité de carbonate d'ammoniaque, dont on peut extraire, par l'un des procédés que nous avons décrits page 396, 397 et 398, de 45 à 50 kilog. de sel sublimé.

Les vases sublimatoires peuvent se boucher pendant l'opération; il faut alors percer le sel avec un vilebrequin dont on trempe la mèche dans l'huile; car sans cette précaution ils pourraient être brisés par la tension de la vapeur. Quand on se sert du vilbrequin, on doit se placer de côté pour se mettre à l'abri des vapeurs ammoniacales qui peuvent se dégager.

On peut également obtenir le sel ammoniac sublimé en chauffant un mélange à parties égales de sulfate d'ammoniaque cristallisé et de chlorure de sodium dans des vases semblables à ceux ci-dessus. Il y a double décomposition : il se forme du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque qui se sublime et se condense dans la partie supérieure des vases.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le chlorhydrate d'ammoniaque sublimé, tel qu'on le rencontre dans le commerce, est sous la forme de pains blancs d'un aspect corné. Sa saveur est salée et piquante; sa densité est 1450; il est à peine altéré à l'air et sans action sensible sur le tournesol et sur le curcuma. Il peut se dissoudre en petite quantité dans l'alcool. 100 parties d'eau en dissolvent 37 parties à + 18° C., et 89 parties à + 114° C., qui est la température d'ébullition de la solution saturée. Par le

refroidissement de la dissolution, la plus grande partie du sel cristallise. La forme de ses cristaux n'a pas encore été exactement déterminée, mais ils paraissent se rapprocher du système octaédrique. Quand on chauffe ces cristaux, ils éprouvent la fusion aqueuse, se dessèchent et se subliment sans décomposition. Nous avons vu que cette propriété est utilisée pour purifier le sel impur. Il est composé de :

Chlore.	66.30
Ammonium.	33.70
	100.00

USAGES.

Les usages de ce sel sont très-variés : 1° dans les arts, on s'en sert pour obtenir la plupart des sels ammoniacaux et pour la préparation des chlorures d'étain ; 2° pour décaper les métaux et particulièrement le cuivre, lorsqu'on veut étamer ce métal ; 3° on l'emploie dans les laboratoires comme réactif, et pour obtenir le chlorure double de platine et d'ammonium. Enfin, la médecine en fait quelquefois usage pour le traitement de l'hydropisie et des maladies scrofuleuses.

ACÉTATES D'AMMONIAQUE.

L'acide acétique forme deux sels cristallisables avec l'ammoniaque : l'acétate neutre et le biacétate.

ACÉTATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

Ce sel se prépare par deux procédés : le premier, lorsqu'on veut l'avoir à l'état liquide, est suivi dans les pharmacies ; il consiste à saturer l'acide acétique par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, puis à étendre la solution d'une quantité d'eau suffisante pour l'amener à 5° Baumé. Le deuxième procédé ne s'exécute qu'autant que l'on veut obtenir ce sel à l'état de cristaux. A cet effet, on fait passer un courant de gaz ammoniac dans de l'acide acétique cristallisable jusqu'à ce que cet acide soit exactement saturé. La liqueur s'échauffe et, par le refroidissement, le sel cristallise.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il abandonne une portion de son ammoniaque et se transforme en biacétate ; c'est pourquoi on

ne peut obtenir l'acétate neutre par la concentration de sa dissolution à la température de l'ébullition. Il est formé de :

Ammoniaque.	13.076
Acide acétique..	38.462
Eau.	48.462
	100.000

USAGES.

L'acétate neutre d'ammoniaque est employé en médecine comme tonique et diaphorétique.

BIACÉTATE D'AMMONIAQUE.

On le prépare en chauffant dans une cornue de grès A, pl. 9, fig. 171, un mélange de parties égales d'acétate de soude et de chlorhydrate d'ammoniaque. Sous l'influence de la chaleur, les deux sels se décomposent réciproquement : il se forme du chlorure de sodium et du biacétate d'ammoniaque. Ce dernier, étant très-volatil, se sublime dans l'allonge B et dans le ballon C. Après l'opération, on démonte l'appareil et on recueille le sel dans un flacon parfaitement sec que l'on ferme exactement. Le biacétate d'ammoniaque se présente sous la forme de cristaux aiguillés, et incolores. Ce sel est très-déliquescent et soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se décompose à la chaleur rouge.

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

L'ammoniaque forme, avec l'acide carbonique, trois combinaisons définies : le carbonate neutre, le sesquicarbonate et le bicarbonate.

CARBONATE NEUTRE D'AMMONIAQUE.

Ce sel ne peut exister qu'en dissolution, car en évaporant les liqueurs, il abandonne une portion de son ammoniaque et se transforme en sesquicarbonate, qui est le produit que l'on trouve dans le commerce sous le nom de carbonate d'ammoniaque. Le carbonate neutre n'est pas un produit industriel, il est seulement employé comme réactif. Le procédé le plus simple pour l'obtenir, consiste à saturer la moitié d'une dissolution d'ammoniaque à 12° Baumé, par un courant d'acide carbonique. Lorsque l'opération est terminée, on mêle les dissolutions qui, ensemble, produisent le carbonate d'ammoniaque neutre. On peut se servir de l'appareil pl. 12, fig. 218. On introduit dans le ballon A, les substances propres à la production du gaz acide carbonique; le flacon B

contient un peu d'eau pour laver le gaz, et le flacon C, la dissolution d'ammoniaque qu'on veut saturer; le tube D sert à dégager l'excès de gaz. Le carbonate neutre d'ammoniaque est composé de :

Ammoniaque.	35.42
Eau.	18.75
Acide carbonique.	45 83
	100.00

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Équivalent = 1475.

Comme nous l'avons dit plus haut, ce sel est le produit que l'on désigne vulgairement sous le nom de *carbonate d'ammoniaque* ou d'*alcali concret*. Il est formé par la combinaison de 1 équivalent de carbonate neutre et de 1 équivalent de bicarbonate. Il existe en grande quantité dans les liqueurs ammoniacales qui proviennent de la distillation des os ; mais ces liqueurs sont trop impures pour l'en extraire directement. Dans les fabriques, on prépare ce sel en grand pour les besoins des arts, en distillant à sec un mélange de sulfate d'ammoniaque et de carbonate de chaux (craie).

Nous allons décrire les deux appareils à l'aide desquels on l'obtient, soit dans les arts, soit dans les laboratoires.

DESCRIPTION DU PREMIER APPAREIL.

Pl. 15, fig. 277. Le massif du fourneau, ABCD, est de 11 décimètres carrés sur 1 mètre de hauteur. La longueur de la grille a 5 décimètres sur 3 de largeur. Le cendrier E a 21 centimètres de hauteur sur 3 décimètres de large; sa profondeur est la même que celle du foyer. Le tour de flamme T T a 5 centimètres à la partie supérieure et 1 décimètre à la partie inférieure.

La cucurbite en fonte G est de 65 centimètres de diamètre, hors œuvre, sur 8 décimètres de hauteur. Le col H, légèrement conique, est de 32 décimètres de diamètre sur 1 décimètre de hauteur. L'épaisseur de cette pièce de fonte est de 27 millimètres. Le chapiteau I est en plomb et a la forme d'une trompe très-courte, et son extrémité se rend dans la tubulure K d'une caisse en plomb L ayant 8 décimètres de longueur sur 7 décimètres de large et 5 décimètres de hauteur. La partie supérieure de cette caisse est fermée par un couvercle en plomb dont les dimensions sont les mêmes que celles de la caisse. Au couvercle est placée une

tubulure U servant à placer un tube de Welter *a*, en plomb, de 2 centimètres de diamètre intérieurement. Il plonge dans une tourille en plomb R ayant trois tubulures, et portant à sa partie inférieure une cannelle de même métal; à la tubulure du milieu, on adapte un tube de sûreté *b* en verre; à la troisième tubulure, on en place un autre *c*, qui communique avec une seconde tourille L, également et plomb et munie d'une cannelle. Ces tourilles sont de la capacité de 20 litres. Le récipient en plomb L est placé dans un réservoir en bois et disposé de manière à ce que le couvercle ne plonge pas dans l'eau. Il est supporté sur des tasseaux pour que l'eau puisse circuler librement autour. Vers la partie inférieure du récipient L, dont le fond doit être légèrement incliné, est placée une cannelle *d* qui traverse la caisse NOPQ. Ce bassin se trouve alimenté par un courant d'eau froide pendant l'opération. L'eau arrive au fond de la caisse par le tube S et s'échappe par celui T. L'appareil ainsi disposé, on met de l'eau dans les tourilles RR, jusqu'aux 2/3. On introduit dans la cucurbite G, un mélange de 32 kilog. de sulfate d'ammoniaque purifié et sec, et de 48 kilog. carbonate de chaux desséché autant que possible; puis on procède à l'introduction des matières en versant alternativement dans l'appareil le sulfate d'ammoniaque et le carbonate de chaux, et l'on fait le mélange dans l'appareil en se servant d'une spatule. On place ensuite le cône et on lute toutes les jointures avec la graine de lin et la colle; cela fait, on procède à la distillation en mettant un feu modéré sous l'appareil. Le sulfate d'ammoniaque cède son acide à la chaux, qui, elle-même, abandonne son acide à l'ammoniaque, qui se dégage à l'état de vapeur et vient se condenser dans le récipient en plomb. Le feu doit être continué jusqu'à ce que le cône commence à se refroidir, ce qui indique alors que l'opération est terminée. Durant celle-ci, il se dégage de l'ammoniaque qui passe par le tube *a* et vient saturer l'eau contenue dans la tourille R. Lorsque l'eau contenue dans cette tourille est saturée, le gaz vient se rendre dans la seconde. L'eau saturée de la première tourille est soutirée par le robinet V et remplacée par le liquide contenu dans la seconde tourille, et celle-ci par de l'eau. Pour retirer le carbonate d'ammoniaque du récipient, il faut commencer par égoutter le liquide qui s'y trouve par le robinet *d*, et retirer l'eau de la cuve. Après avoir enlevé le couvercle, on en détache le sel, que l'on renferme dans des pots que l'on bouche exactement.

Des proportions indiquées, on obtient 18 kilog. de sesquicarbonate d'ammoniaque qui, pour être parfaitement blanc,

a besoin d'être sublimé. Cette sublimation se fait comme il est indiqué page 408.

Lorsque l'on veut préparer ce sel en petites quantités, on emploie l'appareil fig. 278.

Il se compose d'une cornue en grès A, placée dans un fourneau à réverbère; le col de cette cornue se rend dans un récipient en grès B contenu dans un vase rempli d'eau, et à sa partie supérieure, qui doit être tubulée, est adapté un tube pour donner issue au gaz. Si la cornue est de la capacité de 20 litres, on y introduit un mélange de 8 kilog. de sulfate et de 12 kilog. de carbonate de chaux, ce qui donne 4 kil.500 de carbonate d'ammoniaque et 500 grammes de sel qu'il faut purifier.

Ce sel se préparait autrefois avec le chlorhydrate d'ammoniaque; aujourd'hui on se sert du sulfate, dont le prix commercial est moins élevé.

NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION DU SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Autrefois, on préparait tout le sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce par le procédé que nous venons de décrire, c'est-à-dire en décomposant par la craie le sulfate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. Aujourd'hui, on obtient plus économiquement ce sel en combinant directement l'ammoniaque et l'acide carbonique.

Comme l'acide carbonique obtenu par les procédés usuels revient à un prix trop élevé pour pouvoir l'appliquer à cette opération, on l'extrait du carbonate de chaux que l'on décompose par la chaleur dans un four à chaux ordinaire. Seulement, pour recueillir l'acide, ce four est surmonté d'un dôme en forte tôle, lequel porte à sa partie supérieure un gros tube qui amène le gaz sous un gazomètre placé sur une cuve à eau. Une pompe aspirante et foulante prend l'acide dans le gazomètre et le refoule dans un condensateur contenant de l'ammoniaque à 18 ou 20° Baumé. Ce condensateur communique, au moyen de tubes, avec trois vases semblables contenant également de l'ammoniaque, de sorte que l'appareil ressemble à un appareil de Woulf ordinaire. En traversant successivement les solutions, l'acide carbonique se combine à l'ammoniaque pour constituer le bicarbonate. Ce sel étant très-peu soluble, se précipite à mesure qu'il se forme. Après avoir soutiré les solutions, on enlève les cristaux et on les fait égoutter dans des trémies. Après l'égouttage, on réduit le sel en poudre et on le sèche

à l'ombre ; puis, pour l'avoir parfaitement blanc et pur, on le sublime.

Pour utiliser les eaux-mères à une nouvelle opération, on y ajoute de l'ammoniaque en quantité suffisante pour les amener à 18 ou 20° Baumé.

Lorsque tout le carbonate de chaux (pierre à chaux) a été transformé en chaux caustique, on arrête l'opération pour vider le four. On en retire la chaux par la partie inférieure, en la faisant passer à travers la grille, dont on enlève quelques barreaux. Cela fait, on recharge le four, en plaçant d'abord un lit de houille, et au-dessus un lit de pierre à chaux, et ainsi de suite jusqu'au sommet. Pour la conduite du feu, on procède comme nous l'avons indiqué en traitant de la fabrication de la chaux, tome 2, page 112 et suivantes.

SUBLIMATION DU SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Obtenu par les procédés que nous venons de décrire, ce sel n'est pas encore complètement pur ; il contient quelques substances étrangères qui lui donnent une teinte jaunâtre. Pour qu'il soit accepté dans le commerce, il est indispensable de le sublimer, car ce n'est qu'après avoir subi cette opération qu'il est parfaitement blanc.

APPAREIL DE SUBLIMATION.

Aujourd'hui, la sublimation du carbonate d'ammoniaque se fait dans des vases en fonte chauffés par un bain-marie.

Pl. 15, fig. 279. AAAA, massif en briques.

B, foyer à grille.

C, cheminée.

DD, bain-marie. Il est formé d'une chaudière rectangulaire en forte tôle, ayant 3 mètres de longueur, 1 mètre de largeur et 60 centimètres de profondeur. Le couvercle de cette chaudière, également en tôle, porte six ouvertures cylindriques de 40 centimètres de diamètre, dans chacune desquelles on place un vase sublimatoire en fonte d'une capacité de 40 à 50 litres. Ces vases, désignés par les lettres E, F, G, H, I, J, reposent par leurs bords sur le couvercle du bain-marie, où ils sont fixés à demeure, comme l'indique la figure 279.

Voici maintenant la manière de procéder : On introduit dans les vases E, F, G, H, I, J, que l'on ne remplit qu'aux deux tiers, le carbonate d'ammoniaque brut bien desséché et préalablement réduit en poudre. D'autre part, on remplit aux trois quarts d'eau le bain-marie DD, et on allume le foyer E. Pendant que l'eau chauffe, on place au-dessus de

chaque vase sublimatoire un récipient en plomb K, dont on lute la jointure avec le vase inférieur, avec du plâtre délayé dans de l'eau. Pour le succès de l'opération, on ne doit pas élever la température au-dessus de + 85 à + 90; le sel se volatilise lentement et vient se condenser, sous forme de couches blanches, dans les récipients supérieurs. L'opération dure 12 jours environ, mais pendant ce temps, on vide trois fois les vases E, F, G, H, I, J, que l'on recharge à nouveau, et comme la première fois, avec du carbonate brut.

Chaque récipient donne, tous les douze jours, de 30 à 35 kilogrammes de sesquicarbonate d'ammoniaque sublimé.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Ce sel se présente sous la forme de masses blanches, translucides, d'un grain cristallin et serré. Il a une odeur vive et pénétrante d'ammoniaque, et rougit fortement le papier de curcuma; sa saveur est âcre et piquante. Exposé à l'air, il abandonne de l'ammoniaque, et si le contact est suffisamment prolongé, il passe à l'état de bicarbonate. Sa solubilité dans l'eau varie avec la température. Ainsi,

100 parties d'eau	à + 15° C.,	en dissolvent	25 parties.
——	à + 17° C.,	—	30
——	à + 37° C.,	—	32
——	à + 41° C.,	—	40
——	à + 50° C.,	—	49

Ce sel est tellement volatil, qu'il est à peine soluble dans l'eau bouillante, aussi doit-on éviter de faire bouillir ses dissolutions. Mis en contact avec les acides, il s'y combine et l'acide carbonique se dégage. Les alcalis, au contraire, absorbent son acide, et l'ammoniaque est mise en liberté. Sa densité est 0,966. Il est composé de :

Ammoniaque.	28.9
Acide carbonique.	55.9
Eau.	15.2
	100.0

USAGES.

Ce sel est employé en médecine; les teinturiers en font usage pour aviver certaines couleurs; on s'en sert dans les laboratoires de chimie, et il est également employé pour donner du montant au tabac en poudre.

Ce sel contient quelquefois du chlorhydrate d'ammonia-

que. Pour reconnaître la présence de ce dernier, on dissout quelques grammes du sel à essayer dans un demi-décilitre d'eau froide, et on sature l'ammoniaque par de l'acide azotique pur. Après avoir filtré la solution, on y verse de l'azotate d'argent. Si le sesquicarbonate d'ammoniaque est pur, la solution reste limpide; si, au contraire, il se forme un précipité blanc, le sel a été mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

BICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Équivalent = 987.5.

On peut se procurer ce sel de différentes manières : 1° en exposant à l'air le sesquicarbonate d'ammoniaque préalablement réduit en poudre; ce sel abandonne le tiers de son ammoniaque et se transforme en bicarbonate ; 2° en ajoutant de l'alcool à une dissolution concentrée de sesquicarbonate. Le bicarbonate étant très-peu soluble, se dépose en petits cristaux incolores, tandis que le carbonate neutre reste en dissolution; 3° en saturant par le gaz acide carbonique une dissolution d'ammoniaque à 15 ou 18 B. On peut employer, pour cette opération, l'appareil représenté pl. 12, fig. 18. On introduit dans le ballon A des fragments de marbre dont on dégage l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique. A mesure qu'il se produit, le gaz passe dans le flacon B contenant un peu d'eau, puis dans le flacon C, rempli aux trois quarts d'ammoniaque. Lorsque l'opération est terminée, on retire le sel qui s'est déposé au fond du flacon sous la forme de beaux cristaux incolores.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

Le bicarbonate d'ammoniaque est blanc, inodore, d'une saveur piquante. La chaleur le décompose et le transforme en sesquicarbonate qui se sublime. Il est composé de :

Ammoniaque.	21.52
Eau.	22.78
Acide carbonique.	55.70
	100.00

Il est employé comme réactif.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE OU SULFURE D'AMMONIUM.

Équivalent = 425.

On prépare ce sel en dissolution, en faisant passer de l'acide sulfhydrique à travers de l'ammoniaque. L'appareil

dont on se sert ordinairement est représenté pl. 12, fig. 218. On introduit dans le ballon A, du sulfure de fer réduit en poudre grossière, et l'on y ajoute par l'entonnoir E, de l'acide sulfurique étendu de 4 fois son poids d'eau. Le gaz se rend d'abord dans un premier flacon B, contenant de l'eau où il se lave ; il passe ensuite dans un second flacon C communiquant avec le premier au moyen d'un tube présentant deux courbures. Ce flacon est rempli aux trois quarts d'ammoniaque étendu de son poids d'eau.

Lorsque l'appareil est convenablement disposé et que toutes les jointures sont lutées, on chauffe très-légèrement le ballon pour favoriser la réaction. Il est essentiel que le dégagement du gaz s'opère d'une manière lente et régulière ; on doit continuer l'opération jusqu'à ce que l'ammoniaque soit complètement saturée et ait acquis une odeur très-prononcée d'acide sulfhydrique. Si, à ce moment, on présente devant l'orifice du tube D une bande de papier imprégnée d'un sel de plomb, il se forme un sulfure de ce métal, et le papier passe immédiatement au noir. La liqueur saturée est un bisulfhydrate d'ammoniaque. En ajoutant à cette liqueur un volume d'ammoniaque à 22° égal à celui primitivement employé avant la saturation, on obtient le sulfhydrate d'ammoniaque simple ou monosulfure d'ammonium.

On doit conserver ce sel dans des flacons bouchés à l'émeri, car le contact immédiat de l'air l'altère promptement.

Dans les laboratoires, on prépare quelquefois ce sel sans recourir à la distillation. A cet effet, on sature la moitié d'un volume d'ammoniaque liquide par une dissolution concentrée d'acide sulfhydrique. On obtient un bisulfhydrate qu'on transforme en sulfhydrate neutre, en ajoutant l'autre moitié de l'ammoniaque.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE CRISTALLISÉ.

On l'obtient à cet état, en faisant arriver dans un flacon placé au milieu d'un réfrigérant, du gaz ammoniac et du gaz acide sulfhydrique bien secs. Ces deux gaz, en se combinant, donnent naissance à du sulfhydrate d'ammoniaque qui se dépose dans le flacon sous la forme d'aiguilles incolores et transparentes. L'excès des deux gaz s'échappe par un tube adapté au flacon dans lequel se fait la condensation et qui vient se rendre dans une éprouvette contenant du mercure. Ce sel n'est employé dans les laboratoires qu'à l'état de dissolution et lorsqu'il a été préparé comme nous l'avons indiqué ci-dessus. Il est composé de :

Ammoniaque..	53.012
Acide sulfhydrique..	46.988
	100.000

USAGES.

Ce sel, en dissolution, est employé dans les laboratoires comme réactif. Son action sur les dissolutions métalliques est sensiblement la même que celle de l'acide sulfhydrique.

LIQUEUR FUMANTE DE BOYLE.

Ce produit, qui porte le nom du chimiste qui en fit la découverte, est aussi un sulfhydrate d'ammoniaque, mais à un degré de sulfuration différent de celui que nous avons déjà décrit. On le prépare en distillant un mélange de 1000 grammes de chaux vive en poudre, de 375 grammes de sel ammoniac, et de 187 grammes de fleurs de soufre. On introduit ce mélange dans une cornue en grès, lutée et placée dans un fourneau à réverbère. Au col de la cornue est adapté un tube de Welter qui plonge dans un flacon contenant de l'eau. On chauffe peu à peu la cornue jusqu'à ce que le liquide commence à distiller, et l'on soutient la distillation jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur, en augmentant le feu. On laisse alors refroidir l'appareil que l'on démonte, pour renfermer le liquide dans des flacons bouchés à l'émeri. On obtient, du mélange indiqué, 265 grammes de liqueur fumante de Boyle. Ce liquide a une couleur jaune; il répand des vapeurs blanches et fétides lorsqu'il est en contact avec l'air. Il est sans usages. Les empiriques s'en servent sous le nom de *liqueur sympathique*, pour faire reparaître en noir les caractères incolores tracés sur le papier avec une solution d'un sel de plomb, de bismuth, de mercure ou d'argent.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS AMMONIACAUX.

Les sels ammoniacaux sont incolores et solides à la température ordinaire. Ils sont tous solubles, plus à chaud qu'à froid. Ils ont, en général, une saveur âcre et piquante.

Ils sont tous décomposés par la potasse, la soude, la baryte, la chaux, et même par un certain nombre d'oxydes des autres sections. L'acide du sel se combine avec l'oxyde de la base employée, et l'ammoniaque se dégage. On la reconnaît à son odeur caractéristique et à son action sur le papier de tournesol rougi, qui est immédiatement ramené au bleu.

L'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux, n'est pas la même pour tous. Les sels haloïdes sont tous volatils sans décomposition. Les autres ne sont volatils qu'autant que l'acide est gazeux. Lorsque l'acide est fixe, l'ammoniaque seule est dégagée.

Les sels ammoniacaux ne sont précipités de leurs dissolutions ni par les carbonates alcalins, ni par les sulfures, ni par le cyanoferrure de potassium. Ces caractères les distinguent de tous les sels des métaux non alcalins; ces derniers donnent toujours des précipités quand on traite leur dissolution par les mêmes réactifs.

Tous les sels ammoniacaux donnent, avec le chlorure de platine, un précipité jaune orangé de chlorure double de platine et d'ammonium. Ce sel double se décompose par la chaleur, et le chlorure d'ammonium (sel ammoniac) se volatilise.

CHAPITRE VI.

Nous traiterons dans ce chapitre du gaz de l'éclairage, de quelques produits importants fournis par le goudron de la houille, et enfin, de la fabrication industrielle des huiles de schiste. Nous décrirons cette dernière industrie avec tous les développements pratiques qu'elle comporte, et les récentes améliorations dont elle a été l'objet.

SECTION PREMIÈRE.

Gaz de l'éclairage.

HISTORIQUE.

L'éclairage au gaz est, sans contredit, une des plus remarquables découvertes de la chimie moderne. Cette importante industrie a pris naissance vers la fin du XVIIIe siècle. Des savants de différents pays ont successivement revendiqué la priorité de cette invention. Ce qu'il y a de certain, c'est que dès 1785, l'ingénieur français Lebon eut, le premier, l'idée de faire servir à l'éclairage public les gaz qui se produisent par la carbonisation du bois. Dès l'époque indiquée, il avait établi ses premiers appareils pour la distillation du bois; il annonça dans un mémoire que les mêmes appareils pouvaient servir à distiller les résines, les matières grasses et la houille; et que les gaz retirés de ces diverses

substances avaient un pouvoir éclairant de beaucoup supérieur à ceux extraits du bois.

Ces faits, dont on trouve la confirmation dans de nombreux documents, permettent d'établir que la première idée de l'éclairage au gaz appartient à notre compatriote Lebon.

FABRICATION DU GAZ DE HOUILLE.

Toutes les qualités de houilles ne sont pas également propres à cette fabrication. Dans les usines à gaz, on préfère généralement les houilles grasses de Mons, d'Anzin et de Commentry (tome 1er, p. 245). Ces diverses espèces fournissent en moyenne 23 mètres cubes de gaz par 100 kilogrammes : mais pour obtenir ce rendement, il faut qu'elles soient sèches, car on a reconnu que la présence de l'eau dans la houille diminue considérablement la production du gaz.

Le gaz obtenu par la distillation de la houille a une composition fort complexe. Il se compose de différents gaz dont les proportions relatives varient suivant la température à laquelle ils se sont produits. Ceux qu'on y trouve sont : 1° l'hydrogène bicarboné; 2° l'hydrogène protocarboné; 3° l'hydrogène; 4° l'oxyde de carbone; 5° l'acide carbonique; 6° l'azote; 7° l'acide sulfhydrique; 8° le cyanogène et les ulfocyanogène. Il retient aussi de petites quantités d'ammoniaque libre ou combinée avec les acides précédents, du goudron et des carbures en vapeur. Parmi ces divers produits, quatre seulement sont propres à l'éclairage : l'hydrogène bicarboné, l'hydrogène protocarboné, l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Les autres produits étant très-odorants et impropres à la combustion, on doit chercher à en dépouiller les gaz. On y parvient en grande partie par des moyens que nous indiquerons bientôt.

Aujourd'hui, d'importantes compagnies financières ont le monopole de l'exploitation du gaz dans les principales villes de l'ancien et du nouveau continent. Ces établissements possèdent un matériel d'exploitation aussi compliqué que coûteux, dont la description nous entraînerait dans des développements dans lesquels nous ne pouvons entrer. Pour y suppléer, nous donnerons la description d'un appareil simple et peu dispendieux, au moyen duquel on peut facilement se procurer, dans les conditions les plus économiques, tout le gaz nécessaire à l'éclairage d'une fabrique ou d'un établissement quelconque.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

La figure 281 de la planche 15 représente cet appareil qui se compose : 1° d'un cylindre distillatoire ; 2° d'un barillet ; 3° d'un condensateur ; 4° d'un vase épurateur ; 5° d'un gazomètre.

A A, cylindre distillatoire en fonte, ayant 1m.60 de longueur, 60 centimètres de diamètre et 50 centimètres de hauteur. Ce cylindre est disposé horizontalement dans un fourneau en briques muni d'un foyer B. Il est ouvert à une de ses extrémités et se ferme par un tampon C, que l'on assujettit au moyen d'une vis en fer.

D, tuyau en fonte qui conduit les produits dans le barillet E.

E, barillet. Ce vase est ordinairement en fonte ou en forte tôle ; il est à moitié rempli d'eau dans laquelle vient plonger le tuyau D. On évite ainsi toute communication du cylindre distillatoire avec les autres parties de l'appareil. Ce vase sert à la condensation des produits liquides qui se composent de goudron, et de sels ammoniacaux en dissolution dans l'eau. Ces divers produits s'écoulent par le siphon F, dans un récipient inférieur G où on les recueille. Par cette disposition, le liquide contenu dans le barillet E est maintenu à un niveau constant.

H, tuyau transmettant le gaz du barillet au condensateur.

Le condensateur se compose d'une série de tubes verticaux I' I'' I''' I'''' ayant la forme d'U renversés, plongeant, par leur partie inférieure, de quelques millimètres seulement, dans l'eau contenue dans une caisse J exactement fermée. Cette caisse est munie d'un trop-plein qui maintient constant le niveau du liquide et laisse écouler continuellement l'excès des produits condensés. Le gaz, en parcourant successivement les tubes I' I'' I''' I'''', se dépouille graduellement de la vapeur d'eau, des sels ammoniacaux et du goudron dont il ne s'est pas débarrassé en traversant l'eau du barillet E. Il sort du condensateur par le tuyau K qui le conduit dans l'épurateur L.

L'épurateur L consiste en une caisse en tôle portant des grillages superposés, sur lesquels on place du foin humide qu'on a préalablement fortement saupoudré de chaux en poudre. Ce vase est fermé hydrauliquement par un couvercle M dont les bords entrent dans une rainure pratiquée

tout autour de la caisse et remplie d'eau. Le gaz arrive par le tuyau K, à la partie inférieure de l'épurateur, d'où il s'élève à travers les couches de foin et de chaux. Il abandonne à cette base l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique qu'il contient. Le gaz se rend ensuite dans le gazomètre par le tube N; inférieurement est une boîte O ayant un robinet pour donner issue aux produits qui pourraient se condenser dans les conduits et les obtruer. Le gaz arrive ensuite dans le gazomètre par le tube P, qui est légèrement recourbé afin de plonger dans l'eau : il sort du gazomètre par le tuyau de distribution Q, qui l'amène aux becs de gaz quo l'on veut alimenter.

Le gazomètre est un cylindre ordinairement construit en tôle, fermé à sa partie supérieure et ouvert à sa base : il plonge dans une cuve R R remplie d'eau ; il est soutenu par une chaîne en fer enroulée sur deux poulies de renvoi : cette chaîne porte à son extrémité un contre-poids S' qui équilibre le gazomètre de manière à ne lui laisser que le poids nécessaire à la pression qu'exige l'écoulement du gaz dans le tube de distribution Q. Pour que ce gazomètre puisse contenir la totalité du gaz produit par une distillation de 100 kilog. de houille, il doit avoir 2 mètres de diamètre et $1^m.25$ de hauteur. Les conduits principaux qui amènent le gaz sont en fonte ; les secondaires sont ordinairement en plomb.

OPÉRATION.

Pour employer l'appareil ci-dessus à la production du gaz de la houille, on procède de la manière suivante : on commence par remplir le barillet E à moitié d'eau ; on remplit également la caisse J du condensateur jusqu'à ce que le liquide s'écoule par le trop-plein. Ensuite, on garnit les grilles de l'épurateur L avec des couches de foin saupoudrées de chaux en poudre. Cela fait, on allume le foyer B ; lorsque le cylindre distillatoire A A est chauffé au rouge cerise, on le charge avec 100 kilog. de houille grasse bien sèche qu'on étend le plus également possible sur toute la longueur du cylindre. Après avoir effectué le chargement, on ferme l'orifice du cylindre à l'aide du tampon en fonte C, après en avoir garni les bords internes avec un lut d'argile, puis on serre fortement la vis de pression.

La distillation commence presque aussitôt. Le gaz et les vapeurs sont amenés au sortir du cylindre dans le barillet E, par le tuyau D qui plonge dans l'eau contenue dans ce vase. Le gaz dépose dans ce barillet la plus grande partie de l'eau, du goudron et des sels ammoniacaux. Il en sort par le tube H

qui le conduit dans le condensateur dont il traverse les tuyaux I'I''I'''I'''', où il éprouve un refroidissement rapide favorable à son épuration ; il se rend ensuite dans l'épurateur L par le tuyau K. Là, il se trouve en contact avec de la chaux qui le dépouille des acides carbonique et sulfhydrique. En sortant de l'épurateur, le gaz est conduit par le tuyau P, sous le gazomètre. Il est alors suffisamment pur pour servir à l'éclairage.

La conduite de l'opération est simple, mais le pouvoir éclairant du gaz varie suivant la température à laquelle on opère. On obtient le gaz le plus riche en carbone, en maintenant, pendant toute la durée de la distillation, la température du cylindre AA, au rouge cerise vif. Au-dessous de cette température, il se forme peu de gaz et beaucoup de carbures d'hydrogène qui se condensent avec le goudron. Au-dessus du rouge cerise vif, le gaz perd une portion de son carbone et est beaucoup moins éclairant.

La durée de la distillation varie entre 6 et 8 heures. On reconnaît qu'elle est terminée, lorsque le tuyau D commence à se refroidir. Alors on desserre la vis, et après avoir enlevé le tampon C, on retire du cylindre, au moyen d'un ringard, le coke incandescent que l'on éteint par une aspersion d'eau.

100 kilog. de houille grasse produisent, terme moyen :

Gaz de 22 à 25 mètres cubes.	
Coke.	76 kilog.
Goudron.	6
Eaux ammoniacales.	8

En admettant un produit moyen de 23 mètres cubes de gaz, cette quantité est plus que suffisante pour alimenter 25 becs pendant 10 heures.

Quant aux résidus, ils sont employés à des usages très-divers. Le coke sert pour le chauffage ; le goudron entre dans la préparation du charbon de Paris, t. 1er, p. 275, et constitue la matière première dont on extrait la benzine. Quant aux eaux ammoniacales, on les emploie à la fabrication de l'ammoniaque par le procédé Mallet, procédé que nous avons décrit dans le premier volume de cet ouvrage, page 73 et suivantes.

La houille n'est pas la seule substance qui peut servir à la fabrication du gaz de l'éclairage ; on peut également l'obtenir par la distillation sèche de toutes les matières qui contiennent de l'hydrogène et du carbone dans des proportions convenables ; telles sont les huiles, les graisses, les résines, les huiles lourdes de goudron et de schiste ; mais de

toutes les matières propres à la production du gaz, la houille est encore jusqu'ici celle qui présente le plus d'avantages, d'abord à raison de son prix comparativement peu élevé, et ensuite par les produits accessoires qu'elle procure : coke, goudron, eaux ammoniacales.

Nota. Des expériences déjà anciennes m'ont prouvé qu'on pouvait employer avec avantage le bog-head ou schiste bitumineux d'Ecosse à la fabrication du gaz. Le gaz obtenu avec cette substance possède un pouvoir éclairant quatre fois supérieur à celui de la houille : son épuration est très-facile et peu coûteuse, et l'appareil décrit page 415 peut servir à le préparer.

SECTION DEUXIÈME.

Produits fournis par le goudron de houille.

Ce goudron contient des produits fort complexes, dont plusieurs ont trouvé d'utiles applications dans les arts : nous allons nous occuper des plus importants.

HUILES DE GOUDRON, BRAI, ASPHALTE.

Ces huiles, qui sont de véritables carbures d'hydrogène, s'obtiennent par la distillation du goudron. Dans l'usine de M. Clovis Knabe, à Ivry, près Paris, on procède à cette distillation dans un alambic en tôle de la contenance de 40 à 45 hectolitres. Cet alambic est pourvu d'un col de cygne en tôle qui communique avec un énorme serpentin en plomb plongé dans une cuve remplie d'eau froide, qu'on renouvelle à mesure qu'elle s'échauffe. On introduit dans l'alambic 2500 kilog. de goudron que l'on puise au moyen d'une pompe dans un réservoir inférieur ; on allume ensuite le feu et on chauffe graduellement. Avant que le goudron ait atteint la température de + 100° C., il distille une essence légère presque incolore qui se trouve toujours mélangée avec une certaine quantité d'eau ammoniacale : on reçoit le produit dans un vase séparé ; comme l'essence est plus légère que l'eau, elle se sépare de ce liquide par le repos : on la recueille dans un autre vase. Lorsque le goudron se trouve épuisé d'essence légère, on élève rapidement la température à + 200° C. environ. On obtient alors une essence lourde et fortement colorée. Il est essentiel de ne pas pousser la distillation trop loin, car le résidu qui reste dans la chaudière deviendrait tellement épais qu'on ne pourrait plus le faire

écouler par le robinet de vidange. Avant d'extraire ce résidu de la chaudière, on retire le feu du fourneau et on laisse refroidir 8 ou 10 heures ; cette précaution est essentielle, car si on vidait la chaudière aussitôt que l'opération est terminée, la matière s'enflammerait et pourrait occasionner l'incendie de l'établissement. Après le repos indiqué et pendant que le résidu est encore fluide, on le coule sur un sol ferme et sec où il se solidifie par le refroidissement : il forme alors une masse noire à cassure brillante, laquelle constitue le produit que l'on désigne communément sous le nom de *brais gras*.

La durée de l'opération varie entre 12 et 15 heures. Les 2500 kilog. de goudron donnent en moyenne :

Huile ou essence légère à 25° Cartier.	125 kil. ou 140 litres.
Huile ou essence lourde à 12° (1) —	400 kil. ou 618 litres.
Brais gras environ..	1700 kil.

Nous ne mentionnons pas l'eau ammoniacale, mais ce produit peut former un poids d'environ 200 kilog.

Dans quelques fabriques, on opère la distillation du goudron dans des cornues de fonte chauffées à l'aide de bains de plomb.

USAGES DES ESSENCES DE GOUDRON ET DU BRAI GRAS.

L'essence ou huile légère est employée comme dissolvant d'un grand nombre de substances. Traitée par quelques centièmes d'acide sulfurique concentré et distillée à la vapeur d'eau, elle est employée dans l'éclairage; on s'en sert aussi pour la carburation de l'hydrogène pour lui donner un pouvoir éclairant plus considérable : mais son emploi usuel le plus important est dans la préparation de la benzine et des produits qui en dérivent.

L'essence lourde est employée : 1° pour la fabrication du noir de fumée; 2° pour la préparation de l'acide picrique; 3° pour la préparation de certaines peintures grossières propres à la conservation des bois; 4° pour la dissolution du caoutchouc et de la laque avec lesquels elle forme des vernis communs. Quant au brai gras, il constitue la matière première de l'asphalte ou bitume artificiel. Pour obtenir ce produit, on fond dans une grande chaudière en fonte un mélange de :

(1) En soumettant l'huile lourde à une distillation ménagée, on peut en extraire de 8 à 10 pour 100 d'huile légère à 25° Cartier. E. L.

Brai gras	400	kilog.
Carbonate de chaux	8	hectol.
Terre à four	5	

On fait bouillir le mélange l'espace de 7 à 8 heures, en ayant soin de remuer fréquemment avec une barre en fer. On reconnaît que le bitume est convenablement cuit lorsque la vapeur qui s'en dégage est blanchâtre. Alors on le coule dans des moules cylindriques en tôle ayant 40 centimètres de diamètre et 12 centimètres de hauteur. Ces moules s'ouvrent en deux parties, afin de pouvoir en retirer facilement les pains après refroidissement. Il est important que le carbonate de chaux et la terre à four soient complètement desséchés avant d'en opérer le mélange avec le brai; si ces corps étaient humides, il se produirait une effervescence tellement vive qu'une partie de la matière s'élèverait par-dessus les bords de la chaudière.

L'asphalte ou bitume artificiel est aujourd'hui un produit industriel important. On l'emploie avec succès pour le dallage des caves, citernes, chaussées, etc.

SECTION TROISIÈME.

Benzine.

La benzine se produit dans beaucoup de réactions chimiques. On l'obtient à l'état de pureté en chauffant dans une cornue A, pl. 3, fig. 46, un mélange de 1 partie d'acide benzoïque cristallisé et de 3 parties de chaux en poudre. Au commencement de l'opération, il distille de l'eau, puis un liquide léger, très-limpide, qui se condense avec l'eau dans le ballon C. Après l'avoir séparé de l'eau, soit par la décantation, soit par tout autre moyen, on le distille de nouveau dans un bain-marie chauffé à + 90° environ. Il faut cependant, avant cette dernière opération, l'agiter avec 1/10 de son volume d'une dissolution de potasse à 20° Baumé. Le produit ainsi obtenu est la benzine pure.

PRÉPARATION DE LA BENZINE POUR LES ARTS.

Le produit connu dans le commerce sous le nom de benzine, n'est autre chose que l'huile légère de goudron épurée par trois distillations successives. Cette huile, comme nous l'avons vu page 419, est le premier produit de la distillation du goudron de houille. Elle marque 25 Cartier. Son odeur est

forte et empyreumatique. Pour la purifier et en extraire la benzine qu'elle renferme dans une proportion considérable, on procède comme il suit :

On filtre d'abord cette huile brute sur du noir animal neuf en grains, opération qui se pratique dans un cuvier muni d'un double fond, et portant à la partie inférieure un robinet pour l'écoulement du liquide. Après sa filtration, on verse cette huile dans un grand bassin doublé en plomb, et par chaque 100 litres, on y ajoute peu à peu 5 kilog. d'acide sulfurique à 66 Baumé. A l'aide d'un râble en plomb, on agite le mélange pendant une heure environ, afin que l'acide ait le temps de charbonner et de détruire les parties goudronneuses que l'huile contient. Ce résultat obtenu, on ajoute un volume d'eau froide égal à celui de l'huile employée; on laisse reposer 12 heures, puis on soutire la liqueur aqueuse acide sur laquelle surnage l'huile. Celle-ci est alors traitée par 2 pour 100 de son poids de chaux caustique en poudre; le mélange est agité jusqu'à neutralisation complète de l'acide en excès, ce qui exige ordinairement une heure; on y ajoute alors un volume d'eau froide égal au sien, et on agite encore 10 minutes ou un quart-d'heure. On laisse reposer 24 heures, pour que la chaux et l'eau puissent se précipiter. L'huile, spécifiquement plus légère que l'eau, surnage ce liquide; on la décante avec soin et on la soumet à une première distillation dans une chaudière en fer munie d'un serpentin de condensation.

On peut employer, pour cette opération, l'appareil représenté pl. 14, fig. 244. On introduit dans la chaudière A B, par la tubulure D, 200 litres d'huile traitée comme il est dit ci-dessus. On distille pour retirer 165 litres de produit.

On reprend ce premier produit et on le redistille dans un appareil semblable au premier, mais moins grand, avec addition de 8 litres de chaux caustique en poudre; on retire seulement 130 litres de produit.

Enfin, l'huile distillée deux fois est rectifiée dans un alambic en étain chauffé par un bain-marie d'eau bouillante. On poursuit la distillation jusqu'à ce que l'on ait obtenu 110 litres de liquide; on ne doit pas dépasser cette limite si l'on veut obtenir un produit de qualité supérieure.

En opérant dans les conditions que nous venons d'indiquer, 200 litres d'huile légère de goudron à 25 Cartier, produisent de 105 à 110 litres de benzine rectifiée, d'une densité de 0,852. Le résidu qui reste dans les alambics après chaque opération, est une huile lourde plus ou moins colorée. Après l'avoir filtrée à travers une chausse, on l'emploie aux

divers usages que nous avons spécifiés en parlant des applications de ce produit. Nous dirons que la tourbe est le combustible généralement préféré pour ces distillations, car il a l'avantage de produire une chaleur égale et régulière. On doit avoir le soin, pendant le travail, de rafraîchir continuellement l'eau des cuves des serpentins; condition essentielle pour opérer d'une manière complète la condensation des produits de la distillation.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La benzine pure est un liquide huileux, limpide et incolore; son odeur est légèrement aromatique; sa densité est 0,850; elle est par conséquent plus légère que l'eau. Elle bout à + 86° C. et se congèle à — 0. C'est alors une masse cristalline incolore; on utilise souvent cette propriété pour l'isoler de ses mélanges avec d'autres liquides. Comme tous les hydrocarbures liquides, la benzine est inflammable. Elle est très-peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout parfaitement dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Une température élevée la décompose; il se précipite beaucoup de charbon. Sa composition est de :

Carbone.	92.31
Hydrogène.	7.69
	100.00

USAGES.

La benzine a reçu d'utiles applications pour le nettoyage des étoffes et des gants de peau; on s'en sert aussi dans la peinture à l'huile, et particulièrement pour la préparation de l'essence de mirbane. M. Spiquel, chimiste, a récemment indiqué une nouvelle application de la benzine pour le nettoyage des timbres humides. Pour obtenir ce résultat, il suffit de les plonger dans de la benzine et de les agiter : le nettoyage est immédiat. Après l'immersion, on les essuie avec soin, puis on les presse entre des feuilles de papier blanc collé. Ils sont alors aussi propres et aussi brillants que des timbres neufs.

Ce procédé est appelé à rendre de grands services dans les ministères, administrations, maisons de banque et de commerce.

SECTION QUATRIÈME.

Nitrobenzine ou essence de mirbane.

Ce produit, que l'on désigne aussi sous le nom d'*essence artificielle d'amandes amères,* est aujourd'hui très-employé dans la parfumerie. On le prépare en traitant la benzine soit par un mélange d'acide azotique à 40 et d'acide sulfurique, soit par l'acide azotique fumant. Nous allons décrire les deux procédés.

PREMIER PROCÉDÉ.

PRÉPARATION DE L'ESSENCE DE MIRBANE.

On introduit dans un ballon en verre de la contenance de 10 litres (pl. 14, fig. 250), 3 kilog. de benzine parfaitement rectifiée ; on place le ballon dans un bain de sable, et on y ajoute un mélange de 2 kilog. d'acide azotique à 40°, et de 2 kilog. d'acide sulfurique à 66°. Pour favoriser la réaction, on chauffe très-légèrement. Au bout de quelque temps, il se manifeste une vive effervescence, accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. Afin de n'être pas incommodé par ces vapeurs, on doit placer l'appareil sous la hotte d'une cheminée ayant un bon tirage. On rend plus rapide et plus complète l'action du mélange acide sur la benzine, par une agitation fréquente du ballon.

L'opération dure de 7 à 8 heures ; on reconnaît qu'elle est terminée quand les vapeurs nitreuses et colorées cessent de se produire par l'agitation du ballon. On verse alors le mélange d'acides et d'essence dans un grand entonnoir en verre muni d'un robinet et placé au-dessus d'un flacon (*voyez,* pour la disposition de cet appareil, la figure 262 de la planche 14). Après quelques minutes de repos, l'essence vient nager sur les acides. Comme ceux-ci ont une couleur beaucoup plus claire que celle de l'essence, dont la nuance est jaune-brun, la séparation en est extrêmement facile : il suffit, pour cela, d'ouvrir le robinet B placé sur la douille de l'entonnoir. On recueille ensuite l'essence dans un grand flacon et on lui fait subir plusieurs lavages à l'eau tiède. On reconnaît que tout l'acide en a été éliminé quand les eaux de lavages cessent de rougir la teinture de tournesol. Ce résultat obtenu, on laisse reposer quelque temps, et lorsque l'essence est entièrement séparée de l'eau, on la filtre à travers un papier sans colle ; puis on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri.

Nota. On pourrait donner le premier lavage avec une solution de soude à 1 ou 2 degrés, et les derniers avec de l'eau pure. Ce mode est même le meilleur lorsqu'on opère en grand, car la soude neutralise l'odeur nitreuse que l'acide azotique communique à l'essence.

DEUXIÈME PROCÉDÉ.

PRÉPARATION DE L'ESSENCE DE MIRBANE.

Ce procédé, dont l'initiative est due à M. Mansfield, est généralement employé depuis que l'essence de mirbane est devenue l'objet d'une fabrication importante. En principe, ainsi que nous l'avons dit plus haut, ce mode ne diffère du premier que par la substitution de l'acide azotique fumant au mélange d'acides azotique et sulfurique. Seulement, et cette innovation nous paraît très-heureuse, M. Mansfield a eu l'ingénieuse idée d'introduire la continuité dans la préparation industrielle de ce produit.

L'appareil employé par ce chimiste, et dont nous donnons le dessin pl. 15, fig. 282, consiste en un serpentin en verre épais, dont l'extrémité supérieure se bifurque en deux tubes munis chacun d'un entonnoir en verre A et B. L'entonnoir A est destiné à recevoir la benzine, tandis que dans l'autre entonnoir B coule très-lentement un filet d'acide azotique fumant, c'est-à-dire à 48 ou 50 Baumé. Quand les deux liquides se trouvent en contact, une vive réaction a lieu; une partie de l'acide azotique se décompose en acide nitreux qui se dégage, et la benzine se transforme en nitrobenzine (essence de mirbane) qui s'écoule avec l'acide en excès dans le serpentin. Le produit est recueilli dans un récipient C.

Pour séparer l'essence de l'acide, on verse le produit dans des entonnoirs pareils à celui que nous avons représenté pl. 14, fig. 262. Après quelques minutes de repos, on soutire l'acide et on traite l'essence par son volume d'eau de soude à 2 Baumé. On agite 10 minutes; on complète ensuite l'épuration de l'essence par des lavages à l'eau tiède, comme nous l'avons indiqué pour le premier procédé.

On remplace quelquefois la benzine par l'essence de naphte rectifiée.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

La nitrobenzine ou essence de mirbane, est un liquide d'un jaune-brun, d'une saveur très-sucrée. Sa densité est 1210. Son odeur est vive, pénétrante, et se rapproche beaucoup de celle de l'essence d'amandes amères naturelle. Elle

est presque insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'huile l'alcool et l'éther. L'essence de mirbane du commerce est ordinairement falsifiée par l'alcool. On décèle facilement cette fraude en traitant dans un petit ballon en verre, l'essence suspecte, par un volume double d'acide azotique à 40°, agitant et laissant reposer. Si l'essence est exempte d'alcool, il ne se manifeste aucune réaction; dans le cas contraire, on voit se produire au bout de quelques minutes une réaction très-vive, avec dégagement de vapeurs rouges rutilantes. Ces vapeurs sont produites par la décomposition de l'acide azotique au contact de l'alcool.

USAGES.

L'essence de mirbane a de nombreuses applications dans l'industrie. Les distillateurs s'en servent pour transformer l'eau-de-vie de pommes de terre en un *kirschwasser artificiel* qui présente la plus grande analogie avec le produit naturel. En parfumerie, cette essence est employée pour aromatiser les savons fins de toilette colorés. Pour parfumer les savons blancs dits d'*amandes*, on doit, pour éviter la coloration, se servir d'essence incolore. Cette dernière s'obtient en distillant l'essence jaune ordinaire au moyen de la vapeur d'eau surchauffée

SECTION CINQUIÈME.

Acide picrique ou carbazotique.

Cet acide, que l'on nomme aussi *amer de Welter, jaune picrique, acide binitrophenique*, a été découvert en 1788 par Hausseman. On l'obtint pendant longtemps, en faisant réagir l'acide azotique sur diverses substances organiques telles que l'indigo, la soie, la fibrine, et notamment la gomme de Xanthorrea. Mais ces procédés, coûteux et incertains, furent abandonnés lorsque Auguste Laurent eût trouvé le moyen d'obtenir industriellement cet acide de l'huile lourde provenant de la distillation du goudron de houille.

PRÉPARATION.

On dépose 10 kilogrammes de cette huile, bien exempte d'eau, dans une chaudière à couverte vitreuse, de la contenance de 350 à 400 litres (pl. 12, fig. 220). On verse peu à peu sur l'huile, et en remuant continuellement, 60 kilogrammes d'acide azotique à 36° Baumé. Après chaque addition, il se produit une vive réaction avec dégagement de

vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique, dont on se garantit en plaçant la chaudière sous la hotte d'une cheminée ayant un bon tirage. Lorsqu'on a employé les 60 kilogrammes d'acide, on chauffe légèrement, mais sans bouillir; quand la réaction a recommencé, on ajoute, avec les mêmes précautions que la première fois, une nouvelle portion de 20 kilogrammes d'acide azotique. On porte à l'ébullition; mais comme le mélange se dilate considérablement, il faut éviter une ébullition trop vive, résultat que l'on obtient en réglant convenablement la température. Il est important d'arrêter l'opération lorsque le dégagement des vapeurs rutilantes cesse d'avoir lieu, car cet indice annonce la complète transformation de l'huile en acide picrique; si l'évaporation était poussée jusqu'à siccité, le produit s'enflammerait spontanément.

Lorsque l'opération est terminée, on retire le feu et on laisse refroidir. Après l'entier refroidissement, on filtre pour séparer l'acide azotique de l'acide picrique. Celui-ci reste sur le filtre sous la forme d'une masse brun-jaune, d'une apparence cristalline. Comme cet acide brut retient toujours une petite quantité d'acide azotique, on le purifie par des lavages à l'eau froide.

Des proportions indiquées, on obtient de 8 à 9 kilogrammes d'acide picrique brut. Il est souvent employé en cet état dans la teinture, mais lorsqu'on veut l'obtenir pur et cristallisé, on doit lui faire subir une purification.

ACIDE PICRIQUE PUR.

Nous avons vu que l'acide picrique brut se présente sous la forme d'une masse pâteuse, ne contenant que 35 à 40 pour 100 d'acide réel. Pour le purifier, on commence d'abord par lui faire subir plusieurs lavages à l'eau froide pour en éliminer l'excès d'acide azotique. On ne doit employer qu'une petite quantité d'eau à chaque fois que l'on décante, après avoir laissé déposer. L'acide picrique étant très-peu soluble froid, n'éprouve que très-peu de déchet par cette opération. On le dissout alors dans de l'eau bouillante à laquelle on ajoute de 18 à 20 gouttes d'acide sulfurique par litre; on fait bouillir pendant 10 minutes et on filtre la solution bouillante à travers une chausse. On neutralise alors l'acide picrique par l'ammoniaque et on laisse refroidir. Lorsque le picrate d'ammoniaque est cristallisé, on le sépare des eaux-mères, et après l'avoir légèrement lavé, on le purifie par une seconde cristallisation. Pour extraire l'acide picrique de ce sel, on le dissout dans l'eau bouillante et on

neutralise l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique pur étendu de plusieurs fois son volume d'eau. Il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui reste en dissolution, et l'acide picrique, étant très-peu soluble, cristallise presqu'entièrement par le refroidissement ; on le lave avec un peu d'eau froide pour éliminer la petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui adhère à ses cristaux. Il est alors parfaitement pur.

On peut obtenir cet acide sensiblement pur par un procédé moins compliqué et plus économique que celui que nous venons de décrire. On dissout l'acide brut dans une dissolution bouillante de soude caustique à 8° Baumé. Quand la solution est complète, on décompose le picrate de soude par l'acide chlorhydrique étendu. Après la saturation, on abandonne la liqueur au refroidissement. Lorsque les cristaux sont formés, on les sépare des eaux-mères, et on les lave avec une petite quantité d'eau froide pour éliminer le chlorure de sodium qu'ils contiennent : on continue les lavages jusqu'à ce que les liqueurs ne forment plus de précipité avec l'azotate d'argent. On égoutte alors les cristaux d'acide picrique, puis on les dessèche dans une étuve, après les avoir étendus en couches de quelques centimètres sur des glaces dépolies.

Ce mode de purification donne un produit qui, dans les applications industrielles, remplace avec avantage l'acide picrique chimiquement pur.

L'acide picrique du commerce est ordinairement un mélange d'acide picrique pur et d'alun épuré. Ce dernier sel s'y trouve dans des proportions qui varient depuis 20 jusqu'à 60 pour 100 en poids.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide picrique ou carbazotique pur cristallise en prismes jaunes brillants. Il a une saveur très-amère ; il est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante en dissout une proportion notable. L'alcool et l'éther en dissolvent une forte proportion. Il rougit les couleurs bleues végétales, notamment celles de tournesol et de violette. Le caractère le plus remarquable de cet acide est de teindre en jaune solide les substances organiques d'origine animale. Il est composé d'après Dumas :

Carbone	31.6
Azote	17.6
Hydrogène	1.2
Oxygène	49.6
	100.0

APPLICATIONS.

L'acide picrique, en dissolution dans l'éther ou l'alcool concentré, est employé comme réactif de la potasse ; il forme avec cette base, un sel peu soluble dans l'eau froide et qui cristallise en longs prismes aiguillés d'une belle nuance jaune citrin.

L'acide picrique est principalement employé dans la teinture sur soie. Il produit des jaunes aussi remarquables par leur éclat que par leur solidité. Pour teindre la soie en un beau jaune, il suffit de la plonger dans une solution d'acide picrique à + 40 ou 50° C., solution que l'on prépare en dissolvant 2 ou 3 grammes de cet acide par litre d'eau. Lorsqu'on a obtenu la nuance voulue, on retire la soie du bain, on la rince légèrement à l'eau, puis on la fait sécher à l'ombre. L'addition de quelques centièmes d'alun dans le bain colorant produit des nuances plus belles et plus durables. Pour obtenir des jaunes orangés, on passe d'abord la soie dans un bain neuf de rocou. Le pouvoir colorant de l'acide picrique est tellement considérable que 2 ou 3 grammes de cet acide pur et cristallisé sont plus que suffisants pour teindre 1 kilogramme de soie blanche. Il produit avec le carmin d'indigo, les différentes nuances de verts.

On a essayé, mais sans beaucoup de succès, d'appliquer l'acide picrique à la teinture de la laine. Dans ce cas, on doit opérer à la température de l'ébullition. Les jaunes que l'on obtient par cet agent colorant sont loin d'avoir l'intensité et la fraîcheur de ceux que l'on se procure au moyen de la gaude.

COMBINAISONS DE L'ACIDE PICRIQUE AVEC LES BASES.

Cet acide, en se combinant avec les bases, forme des sels solubles et des sels insolubles. Les picrates solubles peuvent s'obtenir directement par l'action de l'acide sur les métaux, leurs oxydes ou leurs carbonates par l'intermédiaire de l'eau. Ceux insolubles se préparent par double décomposition, en versant dans la dissolution du sulfate dont on veut avoir le picrate, une dissolution de picrate de baryte. On sépare le sel insoluble par la filtration et on le lave pour le faire sécher.

Une des propriétés remarquables des picrates, c'est la facilité avec laquelle ils sont décomposés, soit par la chaleur, soit par le choc.

Les picrates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont très-solubles dans l'eau. Leurs solutions sont de bons agents

colorants, que l'on peut employer pour teindre en jaune les substances animales, et notamment la soie. Cette application des picrates solubles est encore nouvelle, mais il est présumable que par la suite elle prendra beaucoup d'extension.

SECTION SIXIÈME.

Acide phénique.

Cet acide ayant reçu de récentes applications, nous allons en décrire le mode de préparation. On l'obtient industriellement des huiles de goudron de houille, que l'on recueille lorsqu'on distille ce produit entre les températures de + 150 à + 200 C. Ces huiles, après la séparation de la partie aqueuse ammoniacale, sont déposées dans un bassin en plomb et agitées à froid avec 50 pour 100 de leur poids de soude caustique à 36 Baumé. L'huile étant bien mélangée à l'alcali, on y ajoute une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le phénate de soude, et on laisse reposer. Au bout de 24 heures, on décante l'huile surnageante et on filtre le liquide lactescent et trouble qui se trouve dessous. Ce liquide tient en dissolution le phénate de soude; on le sature par l'acide chlorhydrique étendu de plusieurs fois son poids d'eau; il se forme du chlorure de sodium qui reste en dissolution, et l'acide phénique provenant de la décomposition du phénate est mis en liberté. Cet acide, étant presque insoluble, vient nager à la surface; on le sépare du liquide par la décantation; on le lave ensuite à l'eau froide pour éliminer l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium.

L'acide phénique ainsi obtenu n'est pas entièrement pur; dans l'industrie, on l'emploie en cet état, soit pour l'appliquer à la conservations des substances animales, soit à la préparation des phénates alcalins.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'acide phénique pur se présente sous la forme d'une poudre cristalline incolore. Il fond à + 38° et bout à + 188° C. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité, à la température ordinaire, est 1,065. Il se combine avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, et forme des pectates.

La solution aqueuse d'acide phénique possède la propriété de conserver les matières animales. Pour obtenir cette solu-

tion, on agite pendant une heure 1 centième de cet acide dans 100 parties d'eau; on y plonge ensuite les substances dont on veut prévenir la putréfaction; la durée de l'immersion est de 18 à 20 heures.

COMBINAISONS DE L'ACIDE PHÉNIQUE AVEC LES BASES.

PHÉNATES.

Les phénates de potasse et de soude sont les seuls qui présentent de l'intérêt, à raison de leur emploi dans les arts. Celui de soude étant le plus usité, nous allons décrire sa préparation.

PHÉNATE DE SOUDE.

Le mode le plus économique de préparation de ce sel, consiste à dissoudre, à l'aide de la chaleur, l'acide phénique brut dans une dissolution de soude caustique à 12 ou 15 Baumé. Quand l'acide est dissous, on filtre et on amène la solution à 5 ou 6 en l'étendant d'eau.

Le phénate de soude en solution est principalement employé pour la conservation des pièces d'anatomie. La durée de l'immersion varie de 5 à 6 jours, mais il est souvent utile de renouveler la solution, surtout pendant les chaleurs. Le phénate de soude est aussi employé, depuis quelque temps, à la conservation des bois. On fait usage d'une solution à 6, et pour que l'incorporation soit complète, on prolonge l'immersion pendant plusieurs semaines. Le sel se fixe dans les pores du bois et garantit celui-ci d'une manière permanente contre toute altération ultérieure.

SECTION SEPTIÈME.

Aniline blanche.

Cette nouvelle substance colorante est un alcaloïde artificiel que l'on extrait de l'huile lourde de goudron. Voici comment on procède : on dépose cette huile dans un bassin en plomb et on l'agite avec le tiers de son poids d'acide chlorhydrique. On laisse reposer 24 heures, on décante l'huile claire et après l'avoir filtrée, on la concentre par l'évaporation jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs piquantes. Ce résultat étant

obtenu, on retire le liquide du feu et on neutralise l'acide chlorhydrique par la potasse ; on obtient un précipité d'aniline et de quinoléine que l'on sépare par la filtration : ces deux bases sont colorées en brun ; on les purifie en les dissolvant dans l'éther ; quand la solution est complète, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique pur qui précipite l'aniline et la quinoléine, tandis que les huiles colorées restent en dissolution dans l'éther. On verse le tout dans un entonnoir muni d'un robinet, pl. 14, fig. 262, et on laisse reposer ; le liquide se sépare en deux couches. La couche supérieure contient les huiles brunes et l'éther, celle inférieure, l'acide chlorhydrique et les deux bases. Après avoir soutiré cette dernière, on neutralise l'acide par la potasse. Le précipité que l'on obtient est formé de quinoléine et d'aniline : on le lave avec de l'eau très-pure, puis on le soumet à une distillation ménagée. Les premières et les dernières parties du produit distillé sont la quinoléine. Le produit du milieu, que l'on recueille à part, est l'aniline. Si l'on veut avoir cette substance parfaitement pure, on la soumet à une nouvelle distillation en ayant le soin de ne recueillir que les 4/5 du produit.

On obtient encore l'aniline en soumettant la nitrobenzine à l'action de l'hydrogène naissant. Ce procédé est moins avantageux que celui que nous venons de décrire.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.

L'aniline pure est un liquide incolore, d'une odeur agréable, dont le point d'ébullition est à + 182° C. Cette substance est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout complètement dans l'alcool concentré, l'éther, l'acide acétique et la glycérine.

ANILINE VIOLETTE.

Ce produit, dont la préparation est encore imparfaitement connue, paraît s'obtenir en traitant l'aniline blanche par les hypochlorites alcalins, ou mieux par le bichromate de potasse mêlé à de l'acide sulfurique. Dans ces diverses réactions, l'aniline se modifie et prend une belle nuance violette.

D'habiles chimistes, MM. Renard, de Lyon, ont fait sur ces composés des travaux importants, qui, nous l'espérons, auront d'heureux résultats pratiques ; aujourd'hui ils fabriquent en grand *l'aniline violette liquide, le carmin d'aniline et l'aniline pure en poudre*. Comme réminiscence de la belle plante connue sous le nom de *fuchsia*, dont le calice est d'un beau rouge grenade et la corolle d'un violet magnifique,

ils appellent *fuchsine* l'aniline rose et violette. Malheureusement, la stabilité de ces nouvelles matières colorantes est loin de répondre à leur éclat (1).

SECTION HUITIÈME.

Fabrication industrielle des huiles de bog-head et des huiles de schiste.

Parmi les nombreux hydrocarbures liquides provenant de la distillation des matières organiques, les huiles de schiste occupent, sans contredit, le premier rang. L'extraction de ces huiles et des divers produits qui en dérivent constituent une importante branche de l'industrie de l'éclairage. Néanmoins, on n'a publié jusqu'à ce jour que des documents très-incomplets sur la fabrication de ces produits, et c'est cette lacune que nous avons cru devoir remplir. Avant d'entrer dans les développements pratiques des procédés d'exploitation, nous présenterons quelques considérations générales sur les différentes variétés de schistes.

(1) M. Chevreul ayant eu à formuler son opinion à cet égard, s'est exprimé dans les termes suivants :

« Deux matières colorantes récemment produites artificiellement, dit le savant académicien, sont d'un emploi fréquent, l'une dans la teinture en violet, l'autre dans la teinture en violet-rouge.

» Aucune matière colorante, à ma connaissance, n'est comparable à la fuchsine pour l'éclat, l'intensité et la pureté de la couleur.

» Elle teint la soie en 1 *violet-rouge*, 5 violet, et on peut monter une gamme du blanc jusqu'en 11e ton sans rabat. Depuis le ton 4 jusqu'au 8e ton, on a la moyenne, on à peu près, des couleurs appelées *roses;* car les fleurs des rosiers, qu'on peut considérer comme types du rose, sont le 5 violet, le violet-rouge et le 1 violet-rouge.

» Avant la fuchsine, la carthamine donnait le plus beau rose du 5 violet, du violet rouge et du 1 violet-rouge, couleurs ordinaires des roses.

» Les roses de cochenille sont, pour l'éclat et l'intensité, aux roses de carthamine, à peu près ce que ceux-ci sont aux roses de fuchsine.

» Les dames qui aiment le rose doivent éviter de se placer à côté de celles qui portent le rose de fuchsine, si elles portent des roses de carthame, et, à plus forte raison, de cochenille.

» Si les amis du rose doivent des remercîments à l'auteur de la découverte de la fuchsine, ce n'est point un motif pour que cette couleur puisse être appliquée sur la soie destinée à la confection d'étoffes pour teintures, rideaux et meubles quelconques, car si la fuchsine a *l'éclat de la rose, elle en a la fragilité.*

» Il suffit de quatre heures d'exposition au soleil pour que la soie, teinte avec cette matière, soit considérablement ternie, passe au vineux et au roux. Avis aux dames. »

1. SCHISTES.

Les opinions des géologues sont très-divisées sur l'origine et la formation de ces produits naturels. On les trouve assez abondamment répandus dans certaines contrées de l'Europe, et généralement dans des terrains appartenant à la formation houillère, dont ils forment souvent le dernier dépôt. Cependant, ils diffèrent essentiellement des houilles : ils renferment ordinairement des quantités d'hydrogène beaucoup plus considérables.

L'Angleterre possède les gisements les plus importants et les plus estimés de ce précieux produit. Pour la qualité, comme pour la quantité des huiles légères qu'on en obtient, le schiste bitumineux d'Ecosse occupe le premier rang. Ce schiste, aujourd'hui très-connu dans l'industrie sous le nom de *bog-head,* tire son nom d'une localité d'Ecosse où il est exploité depuis une dizaine d'années. Il se distingue par un grain fin et homogène, et en général par une densité beaucoup moins grande que celle des schistes des autres provenances. Sa couleur n'est pas toujours identique : elle varie depuis le brun clair jusqu'au noir. Pour la distillation, on apprécie particulièrement le bog-head brun clair parsemé de veines ou marbrures blanches. Ces caractères constituent la variété la plus estimée et la plus productive en huiles légères, c'est-à-dire en hydrocarbures liquides propres à l'éclairage. Le schiste noir donne des résultats moins avantageux.

La composition du *bog-head* a été déterminée par divers chimistes : nous donnons ci-dessous l'analyse de M. Payen et celle plus récente de M. O. Matter.

ANALYSE DU BOG-HEAD, PAR M. PAYEN.

Matières bitumineuses et traces de matières azotées.	77.00
Silicate d'alumine.	20.50
Chaux, magnésie et traces de sulfure de fer.	01.67
Eau.	00.83
	100.00

ANALYSE QUALITATIVE DU BOG-HEAD, PAR M. O. MATTER.

Carbone	60.805
Hydrogène	09.185
Azote	00.780
Oxygène	04.385
Soufre	00.320
Eau	00.395
Silice	13.190
Alumine	09.500
Oxyde de fer	01.220
Chaux	00.270
	100.050

La quantité de bog-head extraite annuellement des mines d'Ecosse, est d'environ 30,000,000 de kilogrammes, dont 18 à 20 millions sont expédiés en France pour les usines qui s'alimentent de ce produit. Importé à Paris, le prix de revient du bog-head est d'environ 70 francs les 1,000 kilogrammes pour les qualités supérieures.

La France possède aussi des mines de schistes bitumineux. Les gisements les plus importants se trouvent à Igornay, près d'Autun, dans le département de Saône-et-Loire. Ces schistes diffèrent essentiellement du bog-head, tant par leur aspect physique que par leur composition chimique. Ils sont plus durs, plus denses et plus compactes que le premier. Leur cassure est grenue, inégale, mate et d'un gris noirâtre. Un échantillon a donné à l'analyse :

Carbone	08.00
Huiles bitumineuses	06.00
Gaz et vapeurs	02.50
Alumine et oxyde de fer	20.00
Partie terreuse non attaquée	26 80
Silice soluble dans la potasse	26.70
Eau légèrement ammoniacale	10.00
	100.00

On voit, par cette analyse, que ces schistes contiennent de beaucoup moins fortes proportions de matières bitumineuses que le bog-head anglais. Ils produisent rarement plus de 4 pour 100 d'huile légère rectifiée, tandis que le bog-head en fournit de 15 à 18, abstraction faite, des deux côtés, des huiles lourdes, de la paraffine et du goudron. En

général, plus un schiste a le grain lisse et fondu, plus il est léger, plus aussi il est réputé de qualité supérieure.

Un élément pour reconnaître approximativement la quantité d'huile bitumineuse qu'un schiste peut fournir à la distillation, est la détermination du poids du résidu qu'il donne par la calcination. A cet effet, on place 100 grammes de schiste en poudre dans un creuset en porcelaine que l'on porte progressivement à la chaleur rouge après l'avoir recouvert de son couvercle. On le maintient à cette température jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé, ce qui indique la complète décomposition des matières organiques contenues dans le schiste. Ce résultat obtenu, on retire le creuset du fourneau, puis on le laisse refroidir sans le découvrir. On pèse le résidu très-exactement, et l'on procède de la même manière pour tous les autres essais, afin que les résultats soient comparables entre eux. En retranchant du poids total du schiste, celui du résidu de la calcination, on arrive facilement à constater les quantités de matières liquides et gazeuses que le schiste peut fournir à la distillation. Plus le résidu de la calcination se rapproche du poids du schiste, moins celui-ci produit d'huile à la distillation. Ainsi, les schistes d'Autun ne perdent que 15 à 16 pour 100, tandis que le bog-head perd jusqu'à 55 et plus. Il est évident que le dernier doit fournir un produit plus abondant en huile essentielle, et c'est, en effet, ce qui a lieu, comme nous l'avons déjà constaté. Une autre remarque non moins utile à faire, c'est que le résidu de la calcination des schistes d'Autun, Filouse, Fournier, Albinay et de beaucoup d'autres localités, ce résidu, disons-nous, est presque toujours aussi dur et aussi dense que le schiste lui-même. Le bog-head donne, au contraire, un résidu argilo-charbonneux poreux, léger et friable, caractères qui le distinguent de tous les produits similaires jusqu'à présent connus et exploités.

Nous terminerons ces observations en faisant remarquer que, sauf quelques rares exceptions, le bog-head anglais est aujourd'hui la seule matière bitumineuse exploitée dans les importantes usines d'huile de schiste qui se sont formées depuis plusieurs années aux environs de Paris et dans quelques départements. Aussi les procédés que nous allons décrire s'appliquent spécialement à l'exploitation de ce produit. — Nous relaterons à la suite de ce travail les résultats de nos expériences sur les produits de la distillation des schistes d'Autun.



2. DIVISION DU BOG-HEAD.

Ce produit, tel qu'on l'importe d'Ecosse, est en masses compactes dont le poids dépasse souvent 100 kilog. Pour en effectuer la distillation dans de bonnes conditions, le boghead doit subir une préparation préliminaire qui consiste à le diviser en fragments. Des divers moyens mécaniques employés pour cette opération, il n'en est aucun qui atteigne complètement le but; car ces moyens, quoique avantageux sous le rapport de l'économie et de la célérité, présentent l'inconvénient très-grave d'occasionner beaucoup de déchet, ce qui a obligé de renoncer à leur emploi. Dans les fabriques d'huile de schiste, la division des blocs s'effectue aujourd'hui au moyen de petites masses en fer dont une extrémité est tranchante (pl. 15, fig. 283). La contexture feuilletée et lamelleuse du *bog-head* permet d'abord de le diviser dans le sens longitudinal, en plaques plus ou moins régulières, auxquelles on donne une épaisseur de 3 à 5 centimètres ; on brise ensuite ces plaques en fragments de 4 à 500 grammes. Lorsque les fragments sont plus volumineux, la chaleur les pénètre difficilement, et les parties du centre, imparfaitement atteintes par le calorique, ne fournissent qu'une très-faible portion d'huile. Lorsque, au contraire, la matière bitumineuse est trop divisée, elle éprouve, sous l'action de la chaleur, un tassement et une agglomération qui en ferment les interstices et les vides. Alors les vapeurs d'huile produites dans les couches inférieures, n'ayant pas une force d'expansion assez grande pour vaincre la résistance qui s'oppose à leur ascension, sont en partie carbonisées dans la cornue même.

La division des blocs exige de l'habitude et de la dextérité; mais quel que soit le soin que l'on apporte à cette opération, on obtient toujours une certaine quantité de menus fragments et de poudre. On sépare celle-ci au moyen du blutoir ou du crible. Les petits fragments sont distillés avec le schiste divisé. Quant à la poudre, elle est souvent mélangée avec de la houille et employée comme combustible pour le chauffage des cornues. Il nous paraîtrait plus avantageux de distiller cette poudre dans un appareil spécial, après l'avoir mêlée avec des morceaux de coke. Les produits qu'on en retirerait compenseraient largement les frais de l'opération.

Un homme actif et exercé peut diviser de 2,000 à 2,500 kilog. de schiste en douze heures. Dans les fabriques où ce travail est donné à l'entreprise, on paie 2 fr. par 1,000 kilog.

Nous dirons en terminant qu'il est important de n'opérer

la division des blocs qu'au fur et à mesure des besoins, car on a remarqué que ce produit devient moins productif à la distillation lorsqu'il a été exposé pendant longtemps à l'action de l'air dans un grand état de division. Cependant, lorsque le schiste est mouillé, il est toujours avantageux d'en opérer la dessiccation avant de l'employer. Humide, il se distille mal et difficilement; les huiles qui en proviennent sont peu abondantes, presque toujours de qualité inférieure et d'une épuration très-coûteuse.

3. DISTILLATION DU BOG-HEAD.

Comme toutes les substances organiques, le bog-head donne, par sa distillation, des composés fort complexes dont plusieurs ont reçu d'importantes applications dans l'industrie. Indépendamment des huiles combustibles propres à l'éclairage, qui sont les produits dominants de cette distillation et ceux qui ont le plus de valeur, on obtient, comme produits secondaires, du gaz, de la paraffine, des goudrons et, enfin, un résidu charbonneux jouissant au plus haut point de propriétés absorbantes et désinfectantes.

On connait un grand nombre d'appareils pour la distillation du bog-head, mais tous ne sont pas également avantageux dans leur application. Sans entrer ici dans des considérations théoriques sur la valeur pratique de ces divers appareils (considérations qui, malgré leur utilité, nous entraîneraient dans des développements que nous voulons éviter), nous nous bornerons à décrire le système généralement usité dans les fabriques de Paris. Ce système était naguère encore dans un grand état d'imperfection; mais nous lui avons fait subir d'importantes modifications qui en ont fait un appareil plus pratique, présentant des dispositions mieux raisonnées, et s'appliquant avec plus d'avantage à cette distillation spéciale. La pl. 15, fig. 284, donne une coupe verticale et longitudinale de cet appareil.

DESCRIPTION.

AAAA, massif du four; il a 3m.55 de longueur, 1m.80 de largeur et 1m.55 de hauteur.

B, cendrier ayant 1m.55 de longueur, 34 centimètres de largeur et 60 centimètres de profondeur.

C, foyer; il est construit en briques réfractaires et va en s'évasant jusqu'à la voûte : il est garni de barreaux ayant les dimensions suivantes : longueur 1m.32, largeur prise dans le milieu des barreaux 14 centimètres, épaisseur 14 millimètres. Ces barreaux sont mobiles et placés côte à côte sur trois

forts supports en fonte. L'espace vide qui existe entre chaque barreau est de 14 à 15 millimètres, de sorte que la largeur totale de la grille est de 29 à 31 centimètres pour les 11 barreaux qui la composent.

D, plaque en fonte placée entre la porte du foyer et la grille : ses dimensions sont : longueur 25 centimètres, largeur 30 centimètres.

E, porte du foyer.

F, F, voûte en briques réfractaires pourvue dans toute sa longueur de carneaux G, G, G, G, pour donner passage au calorique. Cette voûte s'élève à 40 centimètres au-dessus de la grille.

H, H, cheminée.

I, I, bâche en fonte servant d'enveloppe à la cornue distillatoire J J et destinée à la préserver de l'action directe du feu. Afin d'obtenir une température bien égale, on remplit l'espace vide qui existe entre les deux vases avec des balles en fonte ayant de 1 à 2 centimètres de diamètre (1).

Les dimensions de la bâche I, I sont : longueur 2m.90, largeur 1 mètre, hauteur 30 centimètres.

L'épaisseur des parois est de 2 à 3 centimètres.

Les dimensions de la cornue sont moins grandes que celles de la bâche, elles sont : longueur 2m.70, largeur 70, hauteur 34.

Ces deux vases sont ordinairement venues en fonte et ne forment qu'une seule pièce dont le poids s'élève à près de 3000 kilogrammes.

(1) Dans quelques fabriques, on opère le chauffage des cornues à l'aide de bains métalliques. L'emploi de ces bains n'est pas nouveau dans l'industrie : M. Dumas s'en est servi, il y a une vingtaine d'années, dans ses remarquables travaux pour la détermination des types chimiques. Plus tard, un chimiste d'initiative et de talent, M. Clovis Knabo, a eu l'idée de les appliquer à la fabrication des acides gras par distillation, et enfin à la distillation du bog-head. L'emploi de ces bains pour cette distillation nous paraît une application extrêmement heureuse; car, par l'intermédiaire de ces agents, la chaleur se transmet plus régulièrement et plus également; de plus, les cornues n'étant pas exposées à l'action directe du feu, courent moins de risque de se brûler; ces avantages, il faut le reconnaître, sont chèrement payés, car chaque bâche exige de 2500 à 3000 kilogrammes de plomb. De plus, ces bains présentent dans leur application de nombreux inconvénients, surtout ceux résultant de la rupture des bâches qui les contiennent. Après bien des recherches, j'ai reconnu que pour la distillation des matières bitumineuses et des schistes, on pouvait remplacer ces bains par des balles en fonte d'un petit calibre, dont on remplit l'espace vide qui existe entre la cornue et la bâche. Ce moyen, aussi manufacturier et aussi pratique que le premier, a sur celui-ci l'avantage d'être infiniment plus économique : il offre, en outre, une plus grande sécurité dans son application, ce qui m'a engagé à l'employer exclusivement dans ma pratique industrielle. Eugène Lormé.

La cornue J, J a la forme d'un cylindre aplati. Elle est fermée par un bout et ouverte par l'autre. Cette ouverture, qui est destinée aux chargements, et aux déchargements forme la tête de la cornue : elle traverse la bâche et la maçonnerie et se termine par un rebord externe sur lequel s'adapte le tampon K.

K, tampon en fonte destiné à fermer l'ouverture de la cornue après chaque chargement. On le maintient au moyen d'un étrier muni d'une vis à poignée L.

M, cylindre creux en fonte de 18 centimètres de diamètre intérieur et de 40 de hauteur; il est posé verticalement sur la cornue et solidement scellé à celle-ci au moyen de boulons, que l'on serre fortement après avoir garni l'intervalle d'un mastic formé de minium et d'huile de lin. Les ouvertures N, N' et O sont fermées avec une plaque en fonte et ne s'ouvrent que pour le nettoyage du tuyau PP.

P P, long tuyau horizontal en fer forgé, qui amène les produits de la distillation dans le serpentin Q.

Q, serpentin en plomb; le diamètre intérieur de ce serpentin est de 7 centimètres. Il forme huit à dix tours.

R, R, cuve qui contient le serpentin.

T, tuyau vertical surmonté d'un entonnoir *t'* par lequel on fait arriver un courant d'eau froide à la partie inférieure de la cuve R, R.

U, réservoir supérieur renfermant de l'eau froide; un robinet régulateur *u'* conduit l'eau de ce réservoir dans l'entonnoir *t'*.

V, tube placé à la partie supérieure de la cuve par lequel s'écoule l'eau échauffée.

X, cylindre en plomb où se rendent les liquides de la distillation arrivant du serpentin réfrigérant Q. Ce cylindre mesure 15 centimètres de diamètre et 25 centimètres de hauteur. Il porte à la partie supérieure un tube recourbé Y par lequel les liquides s'écoulent par un trop-plein dans un grand bassin en plomb Z.

A' A', tuyau en plomb soudé à l'extrémité du serpentin Q et conduisant les gaz non condensés dans le condensateur B' B' B'. Ce condensateur se compose d'une série de tubes en plomb soudés ensemble et présentant un développement d'environ 10 mètres. Ces tubes sont placés dans un bassin en tôle que l'on maintient plein d'eau froide. Les gaz, en circulant dans ce condensateur, y déposent la plus grande partie des huiles liquéfiables qu'ils contiennent, lesquelles s'écoulent à mesure par les petits tubes verticaux *c' c' c' c'*, dans un conduit horizontal D' D' qui les déverse dans un ré-

cipient commun E'. Les gaz non condensés s'échappent dans l'atmosphère par le tube vertical F' F' soudé par une de ses extrémités sur le couvercle du récipient E'.

Cet appareil est un des plus récents et des plus perfectionnés. Ses dimensions sont calculées pour la distillation de 250 kilogrammes de schiste à chaque opération. Dans les grandes fabriques, on a ordinairement six appareils semblables placés sur le même rang et ayant chacun son foyer; mais la même cheminée sert pour tous les appareils.

Pour une première opération, on chauffe d'abord la cornue au rouge naissant. Lorsqu'elle a atteint cette température, qui est la plus convenable à la production des huiles, on y introduit, à la pelle, 250 kilogrammes de bog-head qu'on a disposé en tas près du fourneau. Ce bog-head a dû être préalablement divisé en fragments de 4 à 500 grammes ainsi qu'il a été dit paragraphe 2, page 436. Après l'avoir étendu le plus également possible dans toute la longueur de la cornue (que les 250 kilogrammes ne doivent remplir qu'aux deux tiers), on ferme celle-ci avec le tampon en fonte K dont on a garni d'avance le pourtour interne avec un lut d'argile et de terre à four. Ce tampon est alors solidement fixé au moyen de la vis à poignée L; on recouvre ensuite le joint par une couche épaisse d'argile détrempée qu'on égalise à la main ou au moyen d'une truelle.

Lorsqu'on a plusieurs cornues, on charge chacune d'elles avec 250 kilogrammes de bog-head et on conduit la distillation comme il suit.

CONDUITE DE LA DISTILLATION.

Il faut de l'expérience et de l'attention pour diriger convenablement cete opération. On doit chauffer modérément au commencement, car les produits ont d'autant plus de valeur que la température à laquelle ils se forment est moins élevée. Si le feu est trop ardent et trop vif, on transforme en gaz une portion des huiles; celles qui échappent à la décomposition sont noirâtres, très-goudronneuses, d'une épuration difficile et peu riches en huiles légères propres à l'éclairage. Si, au contraire, le feu est faible et languissant, le schiste est imparfaitement décomposé, et comme la chaleur latente des huiles de schiste est excessivement faible, la plus grande partie de ces huiles se condensent dans la cornue et s'y carbonisent. Il faut donc éviter les deux extrêmes, c'est-à-dire une température trop élevée ou trop basse. Pour atteindre ce résultat dans les conditions industriellement possibles, les charges de combustibles dans le foyer doivent

être faibles et souvent répétées. Lorsque l'opération est convenablement conduite, la distillation commence une demi-heure ou trois quarts-d'heure après le chargement des cornues. La condensation des produits liquéfiables commence dans le tuyau horizontal PP et s'achève dans le serpentin réfrigérant Q. Mais pour que la condensation des vapeurs soit aussi complète que possible, il faut que le serpentin soit convenablement rafraîchi. A cet effet, lorsque l'eau de la cuve RR a atteint une température de + 20 à + 25° C., on ouvre le robinet régulateur *u'* adapté au réservoir d'eau froide U. Cette eau est versée dans l'entonnoir *t'* qui la dirige par le tube vertical T à la partie inférieure de la cuve R R, tandis que l'eau échauffée se déverse par le tube trop-plein V placé à la partie supérieure.

Au sortir du serpentin réfrigérent Q, les divers produits liquides de la distillation se rendent dans le cylindre X, et s'écoulent par le trop-plein Y, qui les déverse dans le bassin Z. Comme ces liquides ont des poids spécifiques différents, leur séparation s'effectue par le repos. Une partie de l'eau ammoniacale se dépose ; à mesure que le bassin Z se remplit, on soutire les huiles par un robinet placé à la partie supérieure, et on les porte dans de grands bassins doublés en plomb où on les laisse reposer.

Les produits gazeux se rendent par le tube A'A' dans le condensateur B'B'B' et y déposent la plus grande partie des huiles qu'ils contiennent. Ces huiles s'écoulent par les petits tubes verticaux *c'c'c'c'c'c'* dans le tube horizontal D'D' qui les dirige dans le récipient E'. Pour obtenir une condensation aussi parfaite que possible des produits liquéfiables, on doit placer le condensateur dans un bassin rempli d'eau froide. Les gaz non condensés sont dirigés dans le tube vertical F'F' d'où ils s'échappent dans l'atmosphère. Comme ces gaz sont très-combustibles et doués d'un pouvoir éclairant très-grand, il serait infiniment avantageux de les recueillir sous un gazomètre, afin de pouvoir les employer soit au chauffage des cornues, soit à l'éclairage de l'usine.

La durée de l'opération est ordinairement de 12 heures, y compris le temps du chargement et du déchargement. On reconnaît qu'elle est terminée, lorsqu'en augmentant l'action du feu dans le foyer, il ne distille plus qu'une huile brune et épaisse, mélangée d'une forte proportion de goudron et d'eau ammoniacale. A ce moment, les gaz qui se dégagent par le tube F',F' sont très-abondants, rougeâtres et d'une odeur extrêmement piquante. Enfin, un autre indice non moins certain de la terminaison de la distillation, est le re-

froidissement du tube qui amène les produits de la cornue dans le serpentin réfrigérant Q. En effet, ce tube ne se refroidit que lorsque les vapeurs d'huile et autres produits de la décomposition du schiste ont cessé d'y circuler.

La distillation étant terminée, on procède au déchargement comme il suit.

4. DÉCHARGEMENT.

Après avoir détaché à l'aide d'un ciseau le lut d'argile qui entoure les tampons, on desserre peu à peu les vis de pression en ayant la précaution d'enflammer le gaz qui s'échappe par les fissures; on enlève ensuite les tampons.

On retire alors la matière charbonneuse incandescente qui reste dans les cornues comme résidu de la distillation. On procède à cette opération à l'aide de râbles en fer avec lesquels des ouvriers vigoureux attirent la matière dans des étouffoirs quadrangulaires en forte tôle, placés près de l'orifice des cornues. Lorsque le déchargement est opéré, on ferme aussitôt les étouffoirs, et pour soustraire la matière qu'ils contiennent au contact de l'air, on garnit les joints des couvercles d'un lut d'argile. Pour éviter l'encombrement, on transporte à mesure ces étouffoirs hors de l'atelier. Cette mutation se fait ordinairement au moyen d'un petit charriot; mais un petit rail en fer rendrait ce travail plus facile, plus rapide et moins pénible pour les ouvriers.

Aussitôt que les cornues sont vides, on procède immédiatement à un nouveau chargement. Chaque cornue reçoit comme la première fois 250 kilog. de bog-head, et ainsi de suite pour les opérations suivantes. Le chargement, le lutage et le déchargement de 6 cornues durent environ 1 heure. Quatre ouvriers suffisent pour ce travail.

Dans toute distillation régulièrement conduite, le résidu, au moment du déchargement, doit être privé de toute matière bitumineuse et être seulement incandescent. Lorsqu'il brûle en répandant une fumée noire très-intense, c'est un indice que le schiste a été imparfaitement et incomplètement décomposé (1).

(1) Le résidu refroidi dans les étouffoirs, à l'abri du contact de l'air, constitue un charbon léger, poreux et friable, qui représente de 50 à 52 pour 100 du poids de bog-head distillé.

Lorsque ce résidu se consume à l'air libre jusqu'à incinération complète de toutes les matières organiques et du charbon qu'il contient, il laisse une substance blanche et douce au toucher s'élevant à 70 pour 100 du poids du résidu charbonneux. Cette substance consiste principalement en silice et en alumine, mélangées à des quan-

Nous avons vu précédemment que lorsqu'on opère dans de bonnes conditions, la durée moyenne des distillations n'excède pas 12 heures, y compris le temps nécessaire pour le chargement et le déchargement des cornues. On peut donc avec six cornues faire 12 opérations en 24 heures pour lesquelles on emploie 3000 kilog. de bog-head qui produisent, terme moyen :

Huiles brutes.	1200 kilog.
Huiles légères dites de condensation .	40
Eau ammoniacale.	180 kilog.
Résidu charbonneux.	1500
Gaz, de 90 à 100 mètres cubes (1).	

Ces 1200 kilog. d'huiles brutes représentent un produit de 40 pour 100 du poids du bog-head, mais nous avons reconnu que lorsque la distillation était conduite avec soin, le rendement pouvait s'élever jusqu'à 45, surtout lorsqu'on emploie du schiste récemment extrait de la mine, car il est alors beaucoup plus productif en hydrocarbures liquides.

CARACTÈRES DES HUILES BRUTES DE BOG-HEAD.

Ces huiles sont des mélanges de divers carbures d'hydrogène volatils. Elles sont fluides à la température ordinaire et ont une densité qui varie de 0,850 à 0,860, celle de l'eau

tités variables, mais faibles de chaux, de magnésie, de potasse et d'oxyde de fer. D'après l'analyse de M. Payen, 100 parties en poids de cette substance renferment :

Silice.	59.25
Alumine.	39.98
Chaux et magnésie.	0.11
Potasse.	0.10
Oxyde de fer.	0.56
	100.00

Le résidu charbonneux noir est employé comme décolorant et désinfectant; le résidu incinéré peut servir à polir les métaux et pour la préparation du sulfate d'alumine et de l'alun. E. L.

(1) Ce gaz possède un pouvoir éclairant quatre ou cinq fois égal à celui du gaz à la houille. Avec 1000 litres ou 1 mètre cube de ce gaz, on peut alimenter 25 becs pendant une heure, et obtenir la lumière de 250 à 300 bougies. Ces chiffres prouvent tout le parti qu'on pourrait tirer de ce gaz. Et cependant dans presque toutes les usines on le laisse perdre sous le prétexte de ne pas augmenter la pression à l'intérieur des cornues. E. L.

étant représentée par 1000. Elles sont très-combustibles et brûlent avec une flamme blanchâtre accompagnée de beaucoup de fumée, ce qui rend leur épuration indispensable lorsqu'on veut s'en servir pour l'éclairage.

Lorsqu'elles ont été préparées avec soin, leur couleur est d'un beau vert foncé ; celles qui ont une teinte brune sont beaucoup moins estimées, car cette coloration brune indique que la distillation a été effectuée à une température trop élevée. Ces huiles sont très-goudronneuses et produisent peu d'huile légère à la rectification.

Les hydrocarbures légers recueillis dans le condensateur sont moins colorés et moins denses que les huiles brutes; on les traite séparément pour en extraire une sorte de *benzine* (*voyez* la page 458).

5. ÉLIMINATION DES LIQUEURS AMMONIACALES.

Nous avons vu plus haut que les huiles brutes renferment une assez forte proportion d'eau ammoniacale provenant de la décomposition du schiste. Soit qu'on traite directement ces huiles par l'acide sulfurique concentré, soit qu'on les soumette d'abord à une première distillation, la présence de l'eau est égalemeut nuisible dans les deux cas. Dans le premier, ce liquide affaiblit le degré de l'acide et diminue par conséquent son action sur la partie goudronneuse des huiles que l'on traite; dans le second, il rend la distillation beaucoup plus difficile, surtout dans les appareils chauffés à feu nu. Il est donc important pour la régularité du travail et pour le succès des opérations ultérieures qu'elles doivent subir, que ces huiles soient aussi complètement exemptes d'eau qu'il est possible. Des divers appareils employés dans ce but, celui représenté pl. 15, fig. 285, nous a fourni les meilleurs résultats. En voici la description :

A,B,C, cuves en bois de la contenance de 800 à 1000 litres, doublées en plomb. La cuve A est munie d'un agitateur D et d'un vaste entonnoir E en plomb.

F, H, I, ouvertures pour les nettoyages, fermées avec un couvercle.

J,K,L, robinets au moyen desquels les cuves communiquent entre elles.

M, N, O, robinets placés à la partie inférieure des cuves et servant aux soutirages.

Voici maintenant comment on opère : les huiles brutes obtenues par la distillation directe du bog-head sont d'abord versées dans la cuve A au moyen de l'entonnoir E. Lorsque

cette cuve est remplie aux 4/5 de sa capacité, on fait agir l'agitateur E qui, dans sa rotation, brise les molécules de l'huile et en dégage l'eau qui s'y trouve interposée. Après 12 ou 15 minutes d'agitation et sans laisser reposer, on fait passer tout le contenu de la cuve A dans la cuve B en ouvrant le robinet J. Par un repos de quelques jours dans cette cuve, les liquides se séparent et forment deux couches distinctes, dont l'inférieure est occupée par l'eau ammoniacale et par une portion des parties les plus goudronneuses des huiles. On ouvre alors le robinet K placé au-dessus du niveau de l'eau et on fait passer les huiles dans la cuve C. Elles sont alors parfaitement déposées, très-fluides, presque entièrement exemptes d'eau et dans les conditions voulues, soit pour subir une première distillation avant l'acidification, soit pour les traiter directement, et sans distillation préalable par l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on veut les employer, on les soutire par le robinet L placé à quelques centimètres au-dessus du fond de la cuve C.

Les robinets J et K étant fermés, on charge à nouveau la cuve A avec des huiles brutes que l'on soumet comme la première fois à une agitation de 12 ou 15 minutes; on les soutire ensuite dans la cuve B où elles abandonnent l'eau ammoniacale qu'elles renferment; puis, au bout de quelques jours, on les recueille dans la cuve C, de laquelle on les soutire au fur et à mesure qu'elle s'emplit.

Dans un travail continu, on doit de temps à autre ouvrir les robinets M, N, O, pour faire évacuer les liqueurs ammoniacales. Quant au goudron, on le retire des cuves par les ouvertures F, H, I, car sa consistance, surtout en hiver, ne permet pas de l'extraire par les robinets M, N, O. Ce goudron est ordinairement plus pur et plus beau que celui de la houille et peut servir aux mêmes usages. Seulement, avant de le livrer à la vente, il est avantageux d'en extraire la petite quantité d'huile qu'il a entraînée en se déposant, ce à quoi l'on parvient facilement en l'agitant avec de l'eau chauffée à + 40 à + 50° C. L'huile interposée dans le goudron s'en sépare et vient nager à la surface de l'eau. On la décante avec soin et on la réunit aux huiles déposées.

Nota. En hiver, lorsque les huiles sont concrètes, on doit les chauffer à + 18 ou + 20° avant de les introduire dans la cuve A; sans cette précaution, l'eau ammoniacale qu'elles renferment s'en séparerait très-imparfaitement même après une agitation énergique.

ÉPURATION DES HUILES BRUTES DE BOG-HEAD.

Les huiles, après cette première opération, sont presque exemptes d'eau ; mais elles ne sont jamais assez pures pour l'éclairage. Indépendamment de quelques sels ammoniacaux, elles renferment des quantités considérables de paraffine, de goudron et de matières colorantes extractives qui en rendent la combustion impossible dans les lampes. Pour en éliminer ces divers produits, deux modes de traitement sont principalement employés dans les fabriques. L'un, qui est le plus simple et le plus économique, mais qui donne des huiles moins incolores et moins pures, est fondé sur le traitement préalable des huiles brutes par l'acide sulfurique concentré; l'autre, plus compliqué et plus coûteux, consiste à faire subir une première distillation aux huiles avant de les soumettre à l'action de l'acide sulfurique. Nous allons successivement les décrire avec toute l'exactitude et les développements pratiques qui peuvent en assurer le succès.

PREMIER MODE D'ÉPURATION DES HUILES BRUTES.

Il comporte quatre opérations distinctes qui sont :

1º Le traitement des huiles brutes par l'acide sulfurique concentré ;

2º La décantation des huiles acidifiées;

3º Le traitement desdites huiles par la chaux;

4º La rectification ou distillation des huiles.

1. TRAITEMENT PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

Les vases au moyen desquels on effectue le traitement des huiles par l'acide sont ordinairement en plomb ou doublés avec ce métal. Leur forme et leur disposition varient suivant les établissements; tantôt ce sont de vastes cylindres munis d'un agitateur qui, par sa rotation, met l'acide en contact avec les huiles; tantôt ce sont des auges semi-cylindriques en forte tôle garnies intérieurement de feuilles de plomb et munies d'un agitateur horizontal destiné à opérer le mélange des liquides. Quelquefois enfin, on donne à ces appareils la forme d'une baratte à faire le beurre. Dans ce cas, l'intérieur du cylindre est pourvu d'un piston en plomb et percé de trous auquel on communique un mouvement de va-et-vient au moyen d'une manivelle.

Ces appareils employés dans quelques établissements me paraissent peu commodes et peu manufacturiers. Ils exigent de fréquentes réparations, et leur nettoyage, qui doit être re-

nouvelé après chaque opération, demande beaucoup de temps et de main-d'œuvre.

Préoccupé de ces inconvénients et cherchant les moyens d'y obvier, après diverses tentatives plus ou moins heureuses, je m'en suis tenu à la disposition suivante, qui m'a constamment fourni de très-bons résultats.

Les dimensions de l'appareil représenté pl. 15, fig. 286, sont calculées pour le traitement de 1200 kilog. d'huiles brutes.

A, bassin en plomb de la contenance de 400 litres contenant l'acide destiné au traitement des huiles; il porte à la partie inférieure un robinet B, à l'aide duquel on fait écouler l'acide dans une gouttière en plomb C percée de trous et placée au-dessus du bassin qui contient les huiles.

DD, bassin en plomb ayant 4 mètres de longueur, 1m.50 de largeur et 30 centimètres de profondeur. Ces dimensions correspondent à une capacité de 1,800 litres. Ce bassin est monté sur un fourneau en briques, afin de pouvoir légèrement chauffer les huiles si le besoin l'exige.

C, râble en plomb pour l'agitation des liquides pendant l'opération.

Voici maintenant comment on procède au traitement des huiles au moyen de cet appareil : on verse dans le bassin supérieur A 216 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°, et dans le bassin inférieur DD 1,200 kilogrammes d'huiles brutes bien déposées et exemptes d'eau. Tout étant ainsi disposé, on ouvre le robinet B dont on règle l'ouverture de manière que l'acide contenu dans le réservoir A s'en écoule en un filet de la grosseur d'un tuyau de plume; cet acide s'étend sur toute la surface de la gouttière C, passe par les trous et tombe divisé en gouttelettes sur l'huile. Dès ce moment, on brasse continuellement le mélange, et comme l'acide, à raison de sa grande densité, tend sans cesse à se précipiter, on ne peut le maintenir en suspension que par une agitation énergique de bas en haut.

Lorsque l'acide se trouve en contact avec les huiles, il se produit une réaction assez vive. Le mélange s'échauffe sensiblement et il s'en dégage de l'acide carbonique; cet acide provient de la décomposition du carbonate d'ammoniaque contenu dans les huiles; il se produit aussi une petite quantité d'acide sulfureux résultant de la décomposition d'une portion de l'acide sulfurique au contact des matières organiques. Pour garantir, autant que possible, les ouvriers de l'action délétère de ces diverses émanations, il convient de placer l'appareil dans un local vaste et aéré, ou mieux au-dessous d'une large hotte communiquant par son

sommet au moyen d'un tube recourbé avec une des cheminées de l'usine.

Lorsque tout l'acide du bassin A a été introduit, ce qui exige environ une heure, on continue l'agitation des liquides pendant deux ou trois heures, afin de carboniser le plus complètement qu'il est possible les parties extractives qui se trouvent unies aux huiles.

Sous l'influence de l'acide sulfurique, les huiles éprouvent des modifications importantes qui se manifestent aux différentes époques de l'opération par des changements successifs dans leur teinte primitive. La teinte verte, qui est le caractère distinctif des huiles brutes bien préparées, s'altère progressivement, et passe peu à peu à une teinte violacée dont l'intensité va toujours en augmentant. Enfin, vers la fin de l'opération, les huiles prennent une coloration noirâtre, produite par l'énorme quantité de goudron désaggrégé qu'elles tiennent en suspension.

L'opération se fait à la température ordinaire lorsque les huiles sont liquides; mais lorsqu'elles sont concrètes, on les chauffe à + 18 ou + 20, afin de leur donner la fluidité convenable. La réaction est alors plus rapide et plus complète, et la fluidité du mélange active la séparation de l'acide et du goudron qui, à raison de leur plus grande densité, se précipitent au fond du bassin.

L'acidification terminée, on retire le râble, et après avoir soigneusement couvert le bassin, on abandonne le tout au repos. Plus le repos est prolongé, plus les huiles sont abondantes, limpides et dépouillées de goudron et d'acide.

2. DÉCANTATION DES HUILES.

Au bout de 25 ou 30 heures, le mélange présente trois couches distinctes. La couche inférieure est occupée par l'acide, celle intermédiaire par le goudron et la couche supérieure par les huiles. Ces huiles sont alors decantées avec soin dans un bassin en plomb de même forme et de même capacité que celui qui les contient. Cette décantation s'effectue soit à l'aide de siphons placés dans le liquide, soit à l'aide de cuillères avec lesquelles on puise l'huile. Ce dernier moyen est celui qui convient le mieux pour ce genre de travail, et il est presque le seul employé dans les fabriques.

Pendant le décantage, il faut avoir le soin de ne pas enlever de goudron; celui-ci est d'ailleurs très-facile à reconnaître; il se présente sous l'aspect d'une masse noire, gluante et élastique, se laissant difficilement pénétrer. L'huile, au contraire, est toujours parfaitement fluide, limpide et

d'une couleur verdâtre. En prolongeant pendant 40 heures le temps de repos, et en maintenant pendant l'hiver la température du mélange à + 18 ou + 20° C., la précipitation de l'acide et du goudron s'opère beaucoup mieux et on obtient une plus grande quantité d'huile claire. Dans le traitement par l'acide sulfurique, les huiles éprouvent un déchet d'environ 20 pour 100 en poids; donc, après un repos suffisamment prolongé et une décantation faite avec soin, les 1,200 kilogrammes d'huiles brutes ne fournissent en moyenne que 960 kilogrammes d'huile limpide.

3. TRAITEMENT DES HUILES PAR LA CHAUX.

Après le décantage, les huiles retiennent encore une certaine quantité d'acide sulfurique libre, qu'il est indispensable d'en éliminer avant la rectification. C'est dans ce but qu'on leur fait subir un traitement par la chaux. Cette base se combine avec l'acide pour former du sulfate de chaux qui, à raison de son poids, se sépare de l'huile.

Voici comment on procède à cette opération. Lorsque les huiles bien déposées ont été décantées dans le second bassin, on y ajoute peu à peu 5 pour 100 de chaux en poudre ou 48 kilogrammes pour les 960 kilogrammes retirés du premier bassin (1). De même que dans le traitement par l'acide, on doit soumettre le mélange à un brassage énergique, afin de rendre la réaction plus prompte. La durée de l'opération est d'une heure environ; on s'assure qu'elle est terminée en versant 50 ou 60 grammes d'huile dans un flacon, et l'agitant pendant quelques minutes avec un volume d'eau égal à celui de l'huile. Si l'eau reste sans action sur la teinture de tournesol, la saturation de l'acide est complète. Si, au contraire, l'eau prend une coloration rouge, on continue à brasser le mélange jusqu'à ce qu'un nouvel essai exécuté de la même manière que le premier laisse intacte la couleur bleue de la dissolution de tournesol. Ce résultat obtenu, on couvre soigneusement le bassin et on laisse reposer 24 ou 30 heures.

(1) La chaux dont on se sert dans cette opération, doit être récemment calcinée, car alors son action est beaucoup plus énergique. Comme elle est toujours employée à l'état pulvérulent, voici comment on la prépare :

On place dans un panier en osier de la chaux vive en fragments, et on plonge le tout dans un cuvier rempli d'eau. Après une minute d'immersion, on retire le panier du cuvier et on étend la chaux sur un carrelage ; si elle est de bonne qualité, elle se fendille, s'échauffe et se réduit en poudre. Elle constitue alors la chaux pulvérulente hydratée telle qu'on doit l'employer pour le traitement des huiles acidifiées. E. L.

Pendant ce repos, la chaux se précipite, et les huiles parfaitement neutres et désacidifiées surnagent. On les soutire et on les porte dans un grand réservoir où on les conserve jusqu'au moment de les rectifier. Lorsqu'on a tiré au-dessus du dépôt, toute l'huile claire qui surnage, on porte ce dépôt dans un cuvier placé dans un local chauffé à + 30 ou + 35° C. Sous l'influence de la chaleur, la chaux abandonne une partie des huiles qu'elle a absorbées, lesquelles viennent nager à la surface ; on les soutire pour les réunir à celles de première décantation (1).

La perte que les huiles éprouvent dans ce traitement, est, en moyenne, de 6 pour 100 en poids. Donc les 960 kilogrammes se réduisent à 900 kilogrammes.

4. RECTIFICATION.

Après que les huiles brutes ont subi deux traitements, l'un par l'acide, l'autre par la chaux, elles sont dans les conditions voulues pour être rectifiées. Cette opération est indispensable pour séparer les huiles légères propres à l'éclairage dans les lampes, des huiles lourdes, de la paraffine et du goudron. L'appareil employé varie suivant les fabriques ; tantôt la chaudière a la forme d'un alambic ordinaire, tantôt celle d'un générateur de vapeur d'eau. Dans l'application, la dernière disposition présente des avantages aujourd'hui bien reconnus. D'abord, elle procure une économie notable dans l'emploi du combustible, ensuite elle permet de diriger avec plus de régularité la conduite de l'opération ; car la surface de chauffe étant très-étendue, la formation des vapeurs est plus abondante et plus égale. Pour bien comprendre la disposition de toutes les pièces dont ce système d'appareil se compose, nous allons en donner une description sommaire. Nous dirons que ses dimensions sont calculées pour pouvoir distiller 1000 kilog. d'huile.

5. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Cet appareil, représenté pl. 15, fig. 287, se compose d'une chaudière en forte tôle A A ayant 2m.30 de longueur, 1 mètre

(1) Le résidu de chaux, sur lequel on a décanté les huiles, en retient toujours une quantité notable qu'il est impossible d'en séparer par le repos. En soumettant ce résidu à l'action de la vapeur dans un alambic en fer chauffé par un foyer, et communiquant avec un serpentin réfrigérant, on peut en extraire la plus grande partie des huiles qu'il contient. Il est probable qu'on obtiendrait un résultat analogue en soumettant ces résidus à une pression énergique après les avoir renfermés dans des sacs. E. L.

de diamètre et 80 centimètres de hauteur. Cette chaudière est montée sur un fourneau en briques au-dessus d'une voûte à claire-voie BB qui livre passage aux produits de la combustion du foyer C. Ces produits circulent seulement sous le fond de la chaudière et se perdent ensuite dans la cheminée D.

La partie supérieure de la chaudière est surmontée d'un cylindre en tôle E de 20 centimètres de diamètre et 18 centimètres de hauteur terminé par un large collet; sur ce collet, on applique au moyen d'écrous un long tube en tôle FG qui conduit les produits de la distillation dans le serpentin en plomb H et s'adapte sur celui-ci en G. Ladite chaudière se charge par une large ouverture I que l'on ferme avec une plaque de fer. Le robinet de vidange J sert à évacuer le résidu goudronneux après chaque opération.

Le serpentin H forme 8 à 10 tours; son diamètre doit être assez large, afin que les huiles chargées de paraffine de la fin de l'opération puissent s'en écouler facilement. Ce serpentin plonge dans une vaste cuve KL, que l'on maintient pleine d'eau. Un récipient supérieur N renfermant de l'eau froide permet au besoin de renouveler l'eau de cette cuve. On l'y fait arriver par le tube vertical M en ouvrant le robinet O; l'eau chauffée se déverse par le trop-plein P placé à la partie supérieure du liquide.

Les produits liquides, condensés et refroidis dans le serpentin en sortent par le tube Q qui les déverse dans un petit cylindre R, d'où ils s'écoulent dans le récipient S destiné à les recueillir. Les gaz s'échappent par un long tube vertical T soudé à la partie supérieure du cylindre R.

Nota. Comme les vapeurs d'huiles de schiste ont une très-faible chaleur latente, pour prévenir leur trop rapide condensation, on doit, à l'exception du cylindre E, couvrir toute la partie supérieure de la chaudière avec des corps mauvais conducteurs : la brique pilée, la cendre, le sable remplissent parfaitement cette indication. La chaleur étant plus égale, la distillation s'effectue avec plus de régularité.

6. CONDUITE DE LA RECTIFICATION.

Voici comment on procède à cette opération au moyen de l'appareil que nous venons de décrire. On introduit dans la chaudière AA, par l'ouverture I, les 900 kilog. d'huiles provenant du traitement des 1200 kilog. d'huiles brutes. On ferme ensuite l'ouverture I avec sa plaque que l'on serre à l'aide d'écrous après avoir interposé un lut entre le joint.

Par cette précaution, on rend impossible la moindre perte de vapeurs à travers cet ajutage.

Les choses ainsi disposées, on chauffe de manière à arriver graduellement à l'ébullition. La distillation commence au bout de 4 à 5 heures; il est convenable alors d'ouvrir la porte du fourneau afin de ralentir momentanément l'action du feu, car une chaleur trop intense ferait passer une partie du contenu de la chaudière dans le serpentin réfrigérant. Les 100 premiers litres de liquide que l'on obtient sont un mélange des huiles les plus légères et d'eau; celle-ci s'y trouve dans le rapport d'environ 1/5. Tant que cette eau n'est pas entièrement expulsée, la distillation se fait difficilement et la température reste à peu près stationnaire à + 100° C. Mais bientôt elle s'élève rapidement et les huiles qui distillent sont sensiblement incolores, très-limpides et presque entièrement exemptes d'eau. Comme l'eau de la cuve KL s'échauffe progressivement par suite de la condensation des vapeurs dans le serpentin H, on ouvre le robinet O dont on règle l'ouverture de manière à ce que le courant d'eau froide qui arrive dans la cuve KL soit assez fort pour que les produits condensés sortent du serpentin à la température de + 18 à + 20° C. Lorsque l'opération est bien conduite, on recueille de 100 à 110 litres d'huiles par heure; mais à mesure que l'opération avance, l'écoulement se ralentit et le degré s'affaiblit et diminue rapidement. Les huiles, quoique encore très-limpides et très-fluides, se colorent; cette coloration, qui devient de plus en plus prononcée, est un indice qui annonce que les huiles brutes sont dépouillées de la plus grande partie des huiles légères. Lorsque la masse des produits distillés ne marque plus que 40° Cartier, on recueille séparément les *huiles lourdes*. A dater de ce moment, on ferme le robinet O qui dirige l'eau froide dans la cuve de réfrigération, car si l'eau de cette cuve était maintenue à une température trop basse, les huiles se solidifieraient dans le serpentin : on augmente aussi l'action du feu, car ces huiles ne distillent qu'au-delà de + 200° C. On les recueille jusqu'à ce que le degré de la masse soit descendu à 38° Cartier.

Ces huiles sont ordinairement ramenées dans une nouvelle rectification d'huiles brutes, après leur avoir fait subir deux traitements successifs : l'un par l'acide, l'autre par la chaux. De cette manière, on peut en extraire la totalité des huiles légères qu'elles contiennent.

En continuant la distillation, on obtient une troisième série de produits auxquels on a donné le nom d'*huiles grasses*.

Ces produits, qui renferment la plus grande partie de la paraffine contenue dans les huiles brutes, sont extrêmement colorés, visqueux et forment, après leur entier refroidissement, une gelée plus ou moins consistante; ils sont mis en réserve pour en extraire la paraffine : ils sont d'autant plus riches en cette matière que la distillation a été poussée plus loin. Il est cependant important de ne pas dépasser certaines limites, et de retirer le feu lorsqu'il se dégage d'abondantes vapeurs jaunes par le tube T, car ces vapeurs ne deviennent intenses que lorsque la matière contenue dans la chaudière est presque épuisée des liquides volatilisables qu'elle contient. Lorsque la distillation est terminée, le résidu est soutiré encore fluide par le robinet de vidange J qui le verse dans un bassin spécial.

En opérant dans de bonnes conditions, la durée de l'opération est de 9 à 10 heures, non compris le temps nécessaire pour la mise en train, qui est, comme nous l'avons vu plus haut, de 4 à 5 heures.

RÉSUMÉ.

Les 900 kilog. d'huiles provenant du traitement des 1200 kilog. d'huiles brutes, fournissent par une rectification habilement et régulièrement conduite :

Huiles légères d'éclairage ayant une densité moyenne de 0,805 (40° Cartier).	450 kil. ou 538 litres.
Huiles lourdes d'une densité de 0,830 (38° Cartier).	80 kil. ou 90 litres.
Huiles grasses contenant la paraffine et ayant une densité de 0,860 (35° Cartier).	126 kil. ou 144 litres.
Résidu goudronneux restant dans la chaudière. . . . . . . 200 à 230 kil.	
Eau, perte et gaz.. . . . . 20 à 50 kil.	

Ce mode d'épuration donne 15 kilog. d'huiles légères d'éclairage par 100 kilog. de bog-head distillé. Toutefois, nous devons faire observer que lorsqu'on ramène les huiles lourdes dans une nouvelle rectification, après les avoir traitées une deuxième fois par l'acide et la chaux, le rendement en hydrocarbures légers peut atteindre 17 à 18 pour 100 du poids du schiste.

SECOND MODE D'ÉPURATION DES HUILES DE BOG-HEAD.

Ce mode d'épuration donne incontestablement des huiles plus belles, plus pures, et moins sujettes à se colorer, sous l'influence oxydante de l'air que celles que l'on obtient par le premier mode. Mais ces avantages, quoique très-importants, sont, il faut le reconnaître, chèrement payés par une augmentation dans les frais de main-d'œuvre et de combustible, et surtout par une diminution considérable dans le produit en huiles légères propres à l'éclairage. Comme compensation, ces huiles ont un prix de vente plus élevé que celles dont l'épuration est moins parfaite.

Les opérations par lesquelles on effectue ce mode d'épuration sont au nombre de quatre :

1° Distillation des huiles brutes;
2° Traitement par l'acide sulfurique des huiles distillées;
3° Traitement des huiles acidifiées par une base alcaline;
4° Rectification des huiles.

Nous allons décrire chacune de ces opérations dans l'ordre ci-dessus indiqué.

1. DISTILLATION DES HUILES BRUTES.

Cette opération s'effectue à l'aide d'un appareil semblable à celui employé pour la rectification et dont nous avons donné la description à la page 450 de ce volume. Nous prendrons, comme pour le premier mode, 1200 kilog. d'huiles brutes représentant le produit moyen de la distillation de 3000 kilog. bog-head. Les huiles sont introduites dans la chaudière AA, fig. 287, par l'ouverture I que l'on ferme ensuite. Tout étant disposé, on chauffe progressivement afin d'éviter une ébullition tumultueuse. La distillation commence au bout de 4 à 5 heures; il faudrait beaucoup moins de temps si les huiles étaient entièrement exemptes d'eau, résultat qu'on obtient en les traitant comme il est dit au paragraphe 5, page 444.

Les huiles les plus volatiles et les plus légères distillent les premières; on les recueille jusqu'à ce que la masse ne marque plus que 38 degrés Cartier : on procède alors au fractionnement des produits, afin d'obtenir séparément les huiles lourdes paraffinées. Afin d'éviter que ces huiles se concrètent à l'intérieur du serpentin réfrigérant, l'eau qui entoure ce serpentin doit être maintenue à une température de + 25 à + 30° C. On arrête la distillation lorsqu'on a obtenu 200 kilog.

de ces huiles ; mais avant de soutirer le résidu goudronneux, on laisse refroidir la chaudière pendant 8 à 10 heures.

Par cette distillation, 1200 kilog. d'huiles brutes de boghead donnent en moyenne :

Huiles légères à 38° Cartier ou d'une densité de 0,830.	704 kilog.
Huiles lourdes paraffinées.	200
Eau ammoniacale à 1 ou 2° Baumé. . .	36
Goudron (1).	240
Gaz et pertes..	20
	1200

2. TRAITEMENT PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

Cette opération s'effectue absolument de la même manière que dans le premier mode (pages 446, 447 et 448), et le même appareil peut servir dans les deux cas. Seulement, et c'est un point important à constater, au lieu d'employer 18 pour 100 d'acide sulfurique, on n'en emploie que 6, car, après la distillation, les huiles se trouvent dépouillées de la plus grande partie de leur goudron. Ainsi, les 704 kilog. d'huile d'une densité de 0,830 ou 38 Cartier, provenant de la distillation des 1,200 d'huiles brutes, sont versés dans le bassin en plomb BB (pl. 15, fig. 286), et l'acide dans le bassin supérieur A, qui doit en contenir 42 kilog. Il est essentiel, pour le succès de cette opération, que les huiles soient aussi complètement exemptes d'eau qu'il est possible, car, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, la présence de ce liquide, en affaiblissant le degré de l'acide, diminue considérablement son action sur les parties goudronneuses qu'on se propose de détruire. Les choses étant disposées comme il est dit plus haut, on dirige lentement l'acide du bassin A sur les huiles en ouvrant le robinet B; puis on brasse le mélange pendant trois heures au moins, et on abandonne au repos. Au bout de 24 ou 30 heures, on décante les huiles que l'on dépose dans un bassin semblable au premier. Cette décantation doit se faire avec beaucoup de soin, afin de n'introduire dans le liquide clair ni goudron, ni acide. On reconnaît le premier à son aspect gluant et noirâtre.

(1) Ce goudron, après son entier refroidissement, forme une matière plastique d'un noir brillant, ayant la plus grande analogie avec le brai gras obtenu par la distillation du goudron de la houille. On peut l'employer à la fabrication du bitume artificiel.
E. L.

En procédant ainsi, les 704 kilog. d'huiles fournissent 600 kilog. d'huiles acidifiées, soit 85 pour 100.

3. TRAITEMENT PAR LA CHAUX.

Comme nous l'avons dit à la page 449, cette opération a pour but d'éliminer l'acide sulfurique qui reste dans les huiles après l'acidification. En effet, quelque prolongé que soit le repos, et quelque soin qu'on apporte à la décantation, les huiles retiennent toujours une certaine quantité d'acide qu'il est indispensable d'en éliminer avant la rectification. Parmi les bases alcalines, la potasse, la soude et la chaux remplissent parfaitement cette indication. Mais on donne généralement la préférence à la chaux, car, outre son prix beaucoup moins élevé que celui des deux premières bases, elle a en outre l'avantage de se combiner plus énergiquement avec l'acide, et de former avec lui un sel insoluble qui, à raison de son poids, se sépare plus facilement et plus complètement des huiles.

Lorsque celles-ci ont été décantées dans un second bassin, on y ajoute peu à peu 4 pour 100 de chaux en poudre, soit 24 kilog. pour les 600 d'huiles provenant du traitement par l'acide. On brasse le mélange l'espace d'une bonne heure, puis on couvre soigneusement le bassin et on laisse reposer 24 heures; au bout de ce temps, on décante l'huile qui surnage sur le dépôt de chaux; elle est alors neutre, parfaitement *désacidifiée*, et peut être immédiatement soumise à la rectification. Les 600 kilog. en fournissent de 550 à 560 kilog.; l'excédant se trouve dans le marc de chaux, dont on peut en extraire la plus grande partie en opérant comme il est dit dans la note placée à la suite de la page 450.

Dans quelques fabriques, on remplace la chaux en poudre par un lait de chaux très-léger avec lequel on agite les huiles. Nous ferons remarquer que, dans ce cas, la séparation des liquides se fait difficilement, parce qu'une partie de la chaux forme, avec les matières saponifiables contenues dans les huiles, une espèce de savon calcaire qui reste en suspension.

4. RECTIFICATION.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, cette opération a pour but de séparer les huiles légères des huiles lourdes, de la paraffine et du goudron. On procède comme dans le premier mode, pages 450 et suivantes. Après avoir été traitées comme il est dit dans les paragraphes 1, 2, 3, les huiles sont introduites dans la chaudière AA (pl. 15, fig. 287). Lorsque

l'appareil est convenablement disposé, on commence à chauffer. Les huiles les plus légères et les plus volatiles distillent les premières; elles sont d'autant plus pures et incolores, que la distillation se fait avec plus de lenteur. On les recueille séparément, jusqu'à ce que la masse soit descendue à 40 Cartier, degré qui correspond à la densité de 0,805. A dater de ce point, on augmente graduellement le feu pour obtenir les huiles lourdes, qu'on reçoit dans un récipient spécial, car ces produits ne doivent pas être mélangés avec les premiers. Lorsque le degré moyen de la masse ne marque plus que 32, l'opération est terminée. On retire alors le feu du fourneau, et après 8 à 10 heures, on fait écouler le résidu goudronneux qui reste dans la chaudière.

RÉSUMÉ.

Les 1,200 kilog. d'huiles brutes représentant la moyenne des produits obtenus par la distillation de 3,000 kilog. de bog-head, fournissent, par une première distillation :

Huiles légères d'une densité égale à 0,830 ou 38° Cartier.	704 kilog.
Huiles lourdes paraffinées.	200
Résidu goudronneux.	240
Eau ammoniacale.	36
Perte et gaz.	20

Après les deux traitements, l'un par 6 pour 100 d'acide, l'autre par 4 de chaux, les huiles légères éprouvent une déperdition d'environ 20 pour 100. Donc, les 704 kilog. se réduisent à 560, lesquels produisent, par une rectification soigneusement conduite :

Huiles légères d'éclairage, d'une densité de 0,805.	360 kil. ou 420 litres.
Huiles lourdes, d'une densité de 0,850 à 860.	90 kil. ou 104 litres.
Résidus consistant en huiles grasses, paraffine et goudron.	90 à 100 kil.

Abstraction faite des divers produits secondaires, ce mode d'épuration ne fournit que 12 kil. ou 14 lit. 50 d'huiles légères d'éclairage pour 100 kilog. de bog-head. Sous ce rapport, il est beaucoup moins avantageux que le premier.

Les huiles légères employées à l'éclairage ne doivent pas avoir une densité supérieure à 0,810, car au-dessus, elles ne

sont plus aussi fluides. Lorsqu'elles sont bien épurées, elles doivent brûler sans charbonner la mèche, qui doit rester sèche et presque intacte, même après 12 ou 15 heures de combustion. Récemment préparées, ces huiles ont une couleur paille qui fonce rapidement au contact de l'air et passe au jaune brun. Dans les fabriques, on les conserve dans des jarres en grès que l'on ferme exactement, afin d'empêcher l'évaporation, car, dans ce cas, ce sont toujours les parties les plus volatiles qui se perdent. On place ordinairement ces réservoirs dans une cave éloignée autant que possible des fourneaux et des ateliers de fabrication.

HYDROCARBURES LÉGERS OU DE CONDENSATION.

Nota. Nous avons vu, en traitant de la distillation du boghead, que cette substance produit, par sa décomposition, deux sortes d'hydrocarbures liquides : les uns, très-abondants, se condensent dans le serpentin réfrigérant Q et sont recueillis dans le cylindre X (page 439). Ils constituent les huiles brutes proprement dites, dont nous venons de décrire les modes d'épuration. Les autres, beaucoup plus volatils, et dont la densité est d'environ 0,790, proviennent des produits liquéfiables des gaz et vapeurs qui traversent le condensateur B'B'B'; ils sont recueillis dans le récipient E'; on en obtient environ 14 kilog. par 1,000 kilog. de bog-head distillé. En traitant ces hydrocarbures comme la benzine préparée pour les arts (tome IV, page 420), on obtient un liquide très-mobile, incolore, très-volatil, dont la densité varie entre 0,710 et 0,720.

La déperdition éprouvée par les traitements et les trois distillations, est d'environ 40 pour 100. Des expériences récentes ont prouvé que cet hydrocarbure était préférable à l'alcool pour la préparation de la quinine et celle d'un grand nombre d'alcaloïdes. Il est aussi employé pour la fabrication de l'*essence de mirbane,* le dégraissage des étoffes de soie et le nettoyage des gants. Comme ce produit est extrêmement volatil, on doit le conserver dans des flacons bouchés à l'émeri.

NETTOYAGE DES APPAREILS ET USTENSILES SERVANT A LA FABRICATION DES HUILES DE BOG-HEAD.

Une extrême propreté dans les appareils distillatoires et autres, est une condition essentielle pour la réussite des opérations. Aussi croyons-nous devoir entrer dans quelques détails à cet égard.

Le nettoyage des appareils servant à la distillation du boghead doit s'effectuer tous les huit jours au plus tard. Pour cela, on éteint les feux, et après avoir laissé refroidir pendant quelques heures, on enlève les tampons et on retire des cornues le résidu charbonneux; on enlève ensuite, à l'aide d'une longue pince en fer, les incrustations de matière bitumineuse desséchée qui se sont accumulées sur les parois et à la partie inférieure desdites cornues, et dont la présence nuit à l'action du calorique. Ce travail terminé, on procède au nettoyage des tubes horizontaux qui amènent les produits de la distillation dans les serpentins réfrigérants. On commence par enlever les plaques N, N, O qui ferment les extrémités de ces tubes, puis on présente une chandelle allumée aux orifices : aussitôt les huiles et le goudron qui se trouvent à l'intérieur s'enflamment et se consument. Lorsque la combustion est terminée, on retire le résidu de charbon qui reste dans les tubes. Quant aux serpentins de condensation, pour les avoir parfaitement propres, il suffit d'y introduire de l'eau bouillante; celle-ci, en s'écoulant, entraîne le goudron adhérent aux tubes. Après le nettoyage, on refait les joints avec un lut de minium et d'huile de lin, puis on recharge les cornues pour continuer la distillation.

Quant aux appareils de rectification, il est important de nettoyer à fond les chaudières après chaque opération, afin d'enlever la couche de goudron qui adhère sur leurs parois et leurs fonds. On effectue aisément ces nettoyages au moyen de l'eau bouillante, qu'on évacue ensuite par les robinets de vidange.

Il est également essentiel de laver ou nettoyer, après chaque opération, les bassins en plomb qui servent aux traitements des huiles par l'acide sulfurique et par la chaux. En opérant dans ces conditions de propreté, on obtient des huiles d'éclairage moins colorées et plus pures.

DISTILLATION DES SCHISTES D'AUTUN.

Nous avons vu dans notre exposé que ces schistes sont exploités industriellement depuis une trentaine d'années. Désirant déterminer par nous-même leur production en produits propres à l'éclairage, nous avons entrepris, dans ce but, une série d'expériences dont nous allons très-sommairement résumer les résultats.

Disons d'abord que l'appareil qui nous a servi est absolument semblable à celui que nous avons décrit pour la distillation du bog-head. Nous avons chargé la cornue, préalablement chauffée au rouge, avec 250 kilog. de schiste en

fragments; après avoir placé le tampon, nous avons chauffé modérément; la distillation a commencé au bout de 25 ou 30 minutes; mais en même temps que l'huile, on a obtenu une grande quantité d'eau légèrement ammoniacale. Au bout de quelques heures, le feu a été graduellement augmenté, afin de décomposer complètement le schiste. La durée ordinaire et moyenne de chaque opération n'a jamais dépassé 8 heures.

Le résidu de la distillation a été retiré incandescent de la cornue et refroidi dans des étouffoirs à l'abri du contact de l'air. Après son entier refroidissement, ce résidu est d'un brun foncé; il conserve la forme primitive des fragments de schiste, et est presque aussi dense et aussi dur que ceux-ci. Il diffère essentiellement du résidu du bog-head, qui est noir, poreux, léger et très-friable. Ce dernier se distingue en outre par des propriétés absorbantes et désinfectantes, dont le second est entièrement dépourvu. Nous avons obtenu, par la distillation de 250 kilog. de schiste, 39 kilog. de produits liquides contenant 19 kil.500 d'eau ammoniacale à 2, et 20 kilog. d'huile. Cette huile est d'un beau vert foncé, très-fluide, d'une grande limpidité, et d'une densité égale à 0,900. Celle du bog-head a une densité de 0.850 à 0,860.

L'opération ci-dessus a été répétée un grand nombre de fois dans les mêmes conditions pratiques; les résultats ont été absolument les mêmes à chaque opération, c'est-à-dire que la distillation de 250 kilog. de schiste a toujours produit 19 kil.500 de liquide aqueux et 20 kilog. d'huile brute. Les opérations par lesquelles on effectue l'épuration des huiles brutes de schiste d'Autun, sont les mêmes que pour les huiles de bog-head. Par une première distillation, 1,000 kilog. de ces huiles produisent 700 kilog. d'huiles brutes d'une densité de 0,830 grammes au litre, et 100 kilog. d'huiles lourdes paraffinées. Le résidu qui reste dans la chaudière est comme toujours formé d'huiles lourdes de paraffine et de goudron. Les 700 kilog. d'huiles, d'une densité de 830, étant traités par 8 pour 100 d'acide sulfurique à 66°, sont décantés sur l'acide et le goudron après 24 heures de repos. Le liquide est ensuite traité par 4 pour 100 de chaux, afin de saturer l'acide qu'il peut encore retenir. Le déchet occasionné par ces deux traitements est d'environ 160 kilog. Il reste donc 560 kilog. d'huile propre à être rectifiée.

Par une rectification régulièrement et soigneusement conduite, ces 500 kilog. de liquide donnent, en moyenne :

Huiles légères d'une densité de 805 400 kil. ou 440 litres.
Huiles lourdes paraffinées. . . . . . 40 kil.

En résumant les opérations ci-dessus, on voit que 100 kilog. de schiste produisent 8 kilog. d'huiles brutes; donc, pour en obtenir 100 kilog., on doit employer 1,250 kilog. de schiste.

Ces 100 kilog. d'huiles étant soumis à une première distillation, puis à deux traitements, l'un par l'acide, l'autre par la chaux, éprouvent un déchet de 44 pour 100. Les 56 kilog. restants ne produisent que 40 kilog. d'huile légère d'éclairage d'une densité de 0,805, soit un rendement de 3 kil.330, ou environ 4 litres pour 100 de schiste employé.

Ces chiffres, dont nous garantissons l'exactitude, prouvent toute l'infériorité des schistes d'Autun sur le bog-head d'Écosse sous le rapport de leur produit en huiles propres à l'éclairage.

PRODUITS SECONDAIRES QUI DÉRIVENT DE LA DISTILLATION DU BOG-HEAD.

1. RÉSIDU CHARBONNEUX.

Ce produit, dont nous avons parlé, tome I, page 264, et indiqué la composition, tome IV, page 442 et 443, n'a reçu d'applications sérieuses que depuis 1857, époque à laquelle M. Moride lui ayant reconnu des propriétés absorbantes et désinfectantes très-énergiques, eut l'heureuse idée de l'appliquer à la solidification et à la désinfection des urines putréfiées et des matières fécales. Ces expériences couronnées de succès ont déterminé M. Moride à faire breveter ses procédés qu'il exploite aujourd'hui en grand dans son usine de Charelbourg, près Courbevoie (Seine).

Une autre application importante du même produit, est celle qu'en a faite M. Moride, pour la solidification du sang frais. 100 kilogrammes de charbon de bog-head en poudre absorbent et désinfectent parfaitement 100 kilogrammes de sang en caillots; en opérant exactement le mélange des deux corps, on obtient une masse légèrement humide qui, après sa dessiccation à l'air et au soleil, donne une poudre sans odeur, qui jouit de la propriété remarquable de conserver intactes toutes les propriétés du sang et de l'albumine à l'état frais. Délayée avec l'eau, cette poudre peut, suivant l'auteur, être employée avec avantage pour la clarification des sirops; on évite ainsi l'emploi du sang qui, souvent altéré et corompu, peut déterminer dans les liquides saccharins un commencement de fermentation putride. Quant aux résidus qui proviennent de ce travail, ils sont, comme les noirs de raffineries, d'excellents engrais; avant de les

livrer, on les presse fortement pour en extraire la partie du liquide saccharin qu'ils contiennent, puis on les fait sécher sous des hangars. Nous présumons que le même corps pourrait être employé à la conservation d'un grand nombre de substances et notamment de la levure fraîche.

Ce même résidu, après une incinération complète à l'air libre, laisse une terre douce et blanche qui peut servir à polir les métaux et à la préparation du sulfate d'alumine.

2. GOUDRONS ACIDES.

Ces goudrons, ainsi que nous l'avons vu pages 448 et 455, proviennent du traitement des huiles brutes par l'acide sulfurique. Jusqu'à présent, ces résidus, qui sont un mélange d'acide, de goudron, de paraffine et d'huile, n'ont reçu aucune application et sont jetés après chaque opération. Nous sommes parvenu à en isoler chacun des produits bruts qui les constituent par le procédé suivant :

Après avoir retiré ces résidus des bassins qui les renferment, on en remplit une grande cuve doublée en plomb, garnie d'un double fond percé de trous, sur lequel on a préalablement déposé une couche de gravier et de sable de 15 à 18 centimètres d'épaisseur. La liqueur acide traverse la couche de sable et de gravier, et se rend dans l'espace vide au-dessous du double fond, d'où on la soutire à l'aide d'un robinet. Le goudron qui forme une masse épaisse et plastique reste à la partie supérieure de la cuve. Lorsqu'il n'abandonne plus de liquide, on le porte dans une grande chaudière conique en fonte qu'on remplit seulement au tiers de sa capacité. On chauffe légèrement cette chaudière, et lorsque le goudron est devenu fluide et liquide, on lui fait subir plusieurs lavages à l'eau bouillante; à chaque fois on brasse énergiquement le mélange qu'on laisse ensuite reposer un temps suffisant pour que l'eau puisse se séparer. On décante celle-ci sur le goudron et on la recueille dans des bassins, afin de pouvoir recueillir la petite quantité d'huile qu'elle a enlevé au goudron, et qu'on réunit aux huiles brutes de bog-head. Deux lavages à l'eau de chaux bouillante sont ordinairement suffisants pour enlever tout l'acide interposé dans le goudron; pour s'assurer que ce résultat est atteint, on verse dans un verre une petite quantité du liquide aqueux, et on y ajoute quelques gouttes de teinture bleue de tournesol. Si l'acide a été entièrement éliminé du goudron, le liquide reste bleu; si, au contraire, on obtient une coloration rouge, on continue les lavages jusqu'au moment où un nouvel essai de la liqueur aqueuse laisse à peu

près intacte la teinture de tournesol. Lorsque ce résultat est obtenu, on laisse reposer quelques heures; et après avoir décanté le liquide surnageant, on chauffe le goudron à + 90 ou + 100° C. pour vaporiser l'eau qui s'y trouve interposée.

Le goudron ainsi purifié est neutre et se présente sous la forme d'une masse agglutinée, élastique et compacte. Quoique d'une qualité inférieure au goudron paraffiné provenant de la rectification des huiles brutes acidifiées, il peut cependant recevoir d'utiles applications, notamment pour la fabrication du noir de fumée. Les expériences que nous avons faites à cet égard ont justifié notre attente. 100 kilogrammes de ce goudron, exempts d'eau, produisent de 15 à 16 kilogrammes de noir. On pourrait également l'appliquer à la fabrication du bitume artificiel.

Les liqueurs acides provenant de la filtration étant réunies à celles du premier et deuxième lavages du goudron, marquent de 10 à 15° Baumé. Elles sont très-colorées et bourbeuses, mais on peut les obtenir, sinon incolores, du moins parfaitement limpides en les filtrant à travers une couche de sable blanc de rivière bien lavé. Après cette filtration, on peut les employer avec avantage pour la fabrication du sulfate d'alumine ou celle du sulfate de fer. Elles conviennent surtout pour ce dernier emploi.

Nota. Il nous paraîtrait préférable d'effectuer le lavage des goudrons à l'aide d'appareils chauffés par la vapeur. Ce mode serait surtout avantageux dans les grands établissements, où l'on obtient journellement des quantités considérables de goudrons acides. Quoi qu'il en soit, le procédé que nous venons de décrire a une importance réelle, car il permet de tirer un parti utile de ces résidus, qu'on a considérés jusqu'à ce jour sans valeur.

3. HUILES LOURDES.

On désigne spécialement sous ce nom le deuxième produit de la rectification des huiles brutes acidifiées. Ces huiles ont une densité qui varie entre 0,835 et 0,850; leur couleur est d'un brun verdâtre. Elles sont employées pour le graissage des machines; on s'en sert également pour la fabrication du noir de fumée, pour l'extraction de la quinine (1)

(1) Pour cet emploi, ces huiles doivent subir une épuration préalable. Elles sont traitées par 10 pour 100 d'acide à 66°, décantées, désacidifiées par la chaux, puis soumises à une nouvelle rectification; elles sont alors suffisamment pures pour servir à l'extraction de la quinine et de plusieurs alcaloïdes.

et pour l'éclairage des phares, des fabriques, des rues et des places publiques (1).

4. HUILES GRASSES PARAFFINÉES.

Elles constituent le troisième et dernier produit de la rectification des huiles brutes acidifiées. Leur densité est de 0,850 à 0,870, leur couleur est d'un brun noir; elles sont fluides à la température de +25°, concrètes à 10°. Ce sont ces

(1) Un ingénieur belge, M. Donny, vient de réussir à brûler, dans un appareil tout nouveau, les *huiles lourdes* provenant de la distillation de la houille et des schistes. Ses appareils ont été présentés avec beaucoup d'éloges par M. Dumas dans une séance de la *Société d'encouragement*.

Ce qui empêchait d'obtenir une flamme éclairante avec ces liquides pesants et très-chargés de carbone, qui constituent les *huiles lourdes*, c'était l'insuffisance absolue de l'air ordinaire pour produire leur entière combustion. En apportant à cette flamme un courant d'air forcé et violent, provoqué par un appareil mécanique, M. Donny est arrivé au résultat qu'il cherchait à atteindre.

L'appareil du chimiste belge consiste essentiellement en une lampe à double courant d'air alimentée d'huile lourde au moyen d'un vase de Mariotte. Un gazomètre ou un soufflet de forge dirige au milieu de la flamme un violent courant d'air. Cet appareil ne comporte aucune mèche : pour enflammer l'huile, on verse à sa surface une certaine quantité d'un liquide volatil et inflammable; on allume celui-ci, sa combustion, échauffant la masse, met le feu à l'huile lourde elle-même.

Il est évident que cet appareil, qui exige l'emploi d'une force mécanique, ne pourrait servir à l'éclairage domestique; aussi n'est-il destiné qu'à éclairer les rues, les places publiques, les ports, etc. La petite lampe de Donny, qui a fonctionné pour les expériences de la *Société d'encouragement*, avait une flamme d'un décimètre de hauteur et d'un centimètre de diamètre; son intensité lumineuse était équivalente à celle de dix bougies. La lampe ordinaire destinée à l'éclairage des rues et des places publiques fournit une lumière égale à celle de quatre cents bougies, et permet de lire à trente mètres du foyer lumineux.

La combustion de l'huile lourde n'est pas complète comme celle des huiles végétales brûlant dans nos lampes; il se forme un produit accessoire : le goudron qui se réunit dans un canal circulaire placé autour de la lampe; ce goudron a plus de valeur que l'huile lourde d'où il dérive.

Pour donner une idée de l'importance du nouveau système appliqué par le chimiste belge à la combustion de l'huile lourde, nous dirons que la production de ce liquide, par suite de la fabrication du gaz, va toujours en augmentant, et que son accumulation est maintenant un embarras pour l'industrie. Un fabricant belge a été obligé récemment de payer des dommages-intérêts pour l'infiltration d'une huile qu'il avait enfouie dans le sol. La Compagnie parisienne en possède actuellement 200,000 kilogrammes : à Londres, un seul fabricant peut en fournir 18,000 litres par semaine, à raison de 11 centimes le litre. (*Extrait de la Revue Scientifique*, de M. L. FIGUIER.)

huiles qui renferment la paraffine; on l'en extrait industriellement par le procédé suivant.

5. EXTRACTION DE LA PARAFFINE.

Cette substance, remarquable à tant de titres et avec laquelle on fabrique de magnifiques bougies diaphanes, est un des produits de la distillation d'un grand nombre de matières organiques; mais nulle part, elle ne se trouve dans de plus fortes proportions que dans les huiles grasses paraffinées du bog-head. Le procédé d'extraction est long et compliqué. On commence d'abord par verser dans une chaudière en plomb de la contenance de 15 à 1600 litres, 1000 kilog. d'huiles lourdes d'une densité de 0,850 à 0,870 : on chauffe légèrement. Lorsqu'on a atteint une température de + 60 à + 70°, on projette peu à peu sur les huiles en fusion 100 kilog. d'acide sulfurique à 66°. Dès le commencement, on agite vivement le mélange afin que l'acide puisse agir sur la masse entière. La paraffine étant inattaquable par l'acide sulfurique à une température inférieure à + 100° n'éprouve aucune altération, tandis que les substances organiques avec lesquelles elle se trouve mélangée sont en grande partie charbonnées et détruites. Après quelques heures de réaction on laisse le tout en repos, afin que l'acide puisse se déposer. Ce résultat obtenu, on décante soigneusement la couche huileuse surnageante; ce liquide est un mélange d'huiles lourdes et de paraffine, mais cette dernière substance s'y trouve dans des proportions prépondérantes. Le produit de la décantation est versé dans une grande cuve doublée en plomb et soumis à un premier lavage à l'eau de chaux bouillante : au bout de 12 heures, on soutire la liqueur aqueuse; puis, pour débarrasser complètement les huiles du peu d'acide qu'elles peuvent encore retenir, on les lave à deux ou trois reprises avec de l'eau chaude ou mieux jusqu'à ce que les eaux de lavages ne rougissent plus le papier de tournesol.

Les lavages étant terminés, on laisse reposer 12 ou 15 heures afin que l'eau puisse se séparer; on soutire ensuite les huiles surnageantes et on les coule dans des cristallisoirs en tôle galvanisée ayant 50 centimètres de longueur, 30 centimètres de largeur et 10 centimètres de profondeur. On porte à mesure ces vases dans un lieu bien frais et à l'abri du soleil (1), et on laisse cristalliser. La cristallisation s'ef-

(1) L'époque la plus favorable à la préparation de la paraffine est, sans contredit, la période hivernale, car, dans cette saison, on peut obtenir facilement et sans frais la séparation de la paraffine de ses mélanges. Aussi, dans beaucoup de fabriques, lorsque

fectue d'autant plus rapidement que la température ambiante est elle-même plus abaissée. Lorsque les 4/5 environ des cristallisoirs sont occupés par la paraffine, on décante la liqueur mère; les cristaux de paraffine sont alors placés dans un égouttoir garni d'une toile blanche où on les laisse jusqu'à ce qu'il ne s'en sépare plus rien. Après l'égouttage, ces cristaux ont une couleur blanc jaunâtre et un aspect gras et onctueux, cette couleur et cet aspect sont dus à l'huile qui s'y trouve interposée et que l'on en sépare au moins en partie, au moyen d'une pression bien graduée et à une température de + 30 à + 35° C. Pour cette opération, on se sert ordinairement d'une presse hydraulique horizontale semblable à celle employée pour la pression à chaud de l'acide stéarique (tome IV, pages 296 et 297). Après la pression, les cristaux se présentent sous la forme de tourteaux blancs, durs et sensiblement inodores; en cet état, la paraffine est suffisamment pure pour certaines applications; mais elle contient encore quelques corps étrangers et notamment une petite quantité d'huile qui lui donne un reflet jaunâtre. Pour l'obtenir parfaitement incolore et pure, on procède à sa purification ainsi qu'il suit :

On divise d'abord en copeaux minces, les tourteaux de paraffine qu'on place dans de grands entonnoirs fermés dans le bas par un robinet et ayant la forme de celui représenté par la planche 14, fig. 262. Après avoir légèrement tassé les copeaux de paraffine, on les humecte avec 4 à 5 centièmes

les huiles lourdes ont été traitées par l'acide, lavées et décantées, on les conserve dans des citernes pour les utiliser l'hiver. A cet effet, lorsque le froid est à 0, ou au-dessous, on verse ces huiles dans des bassins présentant beaucoup de surface et peu de profondeur, et on expose ces vases à l'air. Sous l'influence du froid, le liquide se partage en deux parties : l'une qui se concrète, c'est la paraffine; l'autre qui reste à demi-fluide, c'est l'huile lourde. Au bout de quelques jours, on décante le liquide huileux, et on purifie les cristaux de paraffine impure comme il est dit ci-dessus. Ce procédé est certainement le plus économique, mais il ne peut être employé que l'hiver. Dans les chaleurs, on y supplée en plaçant chaque cristallisoir dans un vase contenant un mélange frigérifique, mélanges dont nous avons indiqué les diverses formules, tome III, pages 110 et 111. Ces mélanges, en produisant un abaissement de température dans la masse des huiles, déterminent la cristallisation de la paraffine.

Nous terminerons cette note, en signalant à MM. les fabricants le nouvel appareil frigérifique de M. Carré pour la production artificielle et économique de la glace. Cet appareil, dont on trouve la description dans les *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 1860, trouvera, nous n'en doutons pas, d'importantes applications dans l'industrie des produits chimiques, et notamment dans les fabriques d'huiles de schistes, où l'on s'occupe de l'extraction de la paraffine. E. L.

Digitized by Google

de leur poids d'alcool amylique ou d'un hydrocarbure léger d'une densité de 0,800 à 0,810. On couvre ensuite chaque entonnoir avec une feuille de verre, puis on laisse les substances en contact pendant 12 heures. Ce temps écoulé, on ouvre les robinets pour soutirer la liqueur, laquelle entraîne en dissolution la partie d'huile lourde colorée qu'elle a enlevée à la paraffine. Aussitôt que l'écoulement a cessé, on ferme les robinets et on verse sur les copeaux une nouvelle portion équivalente à la première d'alcool amylique ou d'hydrocarbure léger et incolore : on retire la liqueur après un contact de 5 à 6 heures; et si cette liqueur est encore visqueuse et colorée, on donne un troisième lavage qui suffit ordinairement pour enlever ou dissoudre les dernières portions d'huiles lourdes qui restent dans la paraffine. Celle-ci est alors complètement blanche; mais comme elle retient de faibles quantités de liquide odorant et qu'elle est toujours sous la forme de copeaux, pour l'obtenir inodore et en masse, on doit la fondre; cette opération s'effectue à l'aide de la vapeur d'eau qu'on fait arriver dans une cuve contenant la paraffine; il est utile que cette vapeur soit produite sous une pression de plusieurs atmosphères, parce qu'alors elle enlève plus rapidement et plus complètement l'alcool amylique ou l'hydrocarbure selon que l'on a employé l'un ou l'autre de ces liquides. Lorsqu'on a maintenu l'ébullition pendant quelques heures, on arrête l'introduction de la vapeur et on laisse déposer l'eau de condensation. Lorsque la température est descendue à + 75° C. environ, on soutire la paraffine et on la verse dans des moules en la faisant passer au travers d'un tamis qui retient les matières étrangères qui peuvent se trouver dans la paraffine. Par le refroidissement, on obtient de beaux pains incolores de paraffine pure.

Le liquide dissolvant qui a servi à l'épuration de la paraffine est mis à part. Quand on en a recueilli une certaine quantité, on le soumet à la distillation afin d'en éliminer les huiles lourdes qu'il contient; il est alors sensiblement incolore et peut servir à de nouvelles épurations de paraffine.

Quant aux huiles lourdes provenant de la pression de la paraffine, on peut les employer aux usages que nous avons précédemment indiqués.

On trouvera, aux pages 262 et 263 du tome Ier, le mode d'extraction de la paraffine des goudrons provenant de la distillation des lignites et de la tourbe.

NOUVEAU MODE D'EXTRACTION ET DE PURIFICATION DE LA PARAFFINE BRUTE.

L'extraction de cette substance des composés qui la renferment, sans recourir à l'emploi des acides, est une question qui fixe depuis longtemps l'attention des industriels qui s'occupent de ce produit. De nombreuses expériences ont été faites dans cette direction, mais sans amener à des résultats bien satisfaisants. Cependant, M. C. M. Kernot affirme avoir trouvé un nouveau mode d'extraction de ce produit, lequel atteint complètement le but qu'on s'était proposé. Ce procédé, à la fois économique et manufacturier, est décrit de la manière suivante par l'inventeur, d'après lequel nous le reproduisons. « Ce procédé, dit M. Kernot, a pour objet de purifier et de décolorer la paraffine brute, sans employer le mode dispendieux et nuisible de l'emploi de l'acide sulfurique ou autres acides minéraux. La paraffine est ordinairement mélangée à du goudron, qui exige pour la fusion une température beaucoup plus élevée que celle à laquelle fond la paraffine. Pour séparer la paraffine du goudron et la purifier, on applique donc à la paraffine brute, une température suffisante pour fondre cette matière, mais non pas le goudron, puis on filtre la matière fondue; la paraffine passe au travers du filtre en laissant le goudron et autres substances, s'il y en a, sur le filtre. Avant de filtrer ainsi la paraffine brute, il vaut mieux la faire bouillir dans l'eau ou la vapeur, pour la débarrasser, autant qu'il est possible, de son huile et de son odeur, et lui donner plus de fermeté.

» Pour fondre la paraffine brute, on la place dans une cuve ou une bassine pourvue d'un serpentin pour en élever la température par la circulation de la vapeur. Cette cuve porte un double fond sur lequel on place un feutre destiné à retenir le goudron et les impuretés. La paraffine, fondant à une température de + 43 à + 44°, on la chauffe en conséquence, un peu au-dessus, par exemple à + 53 ou + 54, afin qu'elle soit plus fluide et passe plus aisément à travers le filtre; et comme le goudron fond vers + 80 à + 82, il faut avoir soin de ne pas chauffer la matière au point de mettre ce goudron ou autres matières en fusion. La filtration élimine aussi les matières terreuses que contient souvent la paraffine brute. On peut répéter, au besoin, cette opération une seconde ou même une troisième fois.

» Lorsqu'il est nécessaire ou désirable de décolorer l'huile qui peut encore rester dans la paraffine, et qui ne peut être extraite par une pression hydraulique ou à l'aide d'un appa-

reil centrifuge, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'exécuter cette opération au moyen de l'acide chlorochromique liquide ou gazeux, et d'agiter avec cet acide ou ce gaz dans une rotation inverse, et composé à une température qui peut varier de + 84 à + 93°; enfin, de laver la paraffine à l'eau chaude pour la débarrasser de la matière colorante et de l'acide chlorochromique. On met ensuite de nouveau la paraffine en fusion en y ajoutant de 10 à 20 pour 100 d'un liquide léger et aisément volatil, tel que l'huile de pomme de terre (*fusel*), le benzole, la photogène ou l'alcool. On coule alors dans des moules qu'on introduit dans une presse hydraulique, ou on place dans un appareil centrifuge ou dans une presse ordinaire, pour en extraire les liquides qui resteraient encore. On peut répéter cette opération de lavage, si on trouve que la paraffine n'est pas parfaitement blanche et pure.

» Pour certains usages, il sera nécessaire de faire passer de la vapeur d'eau à travers la paraffine pour en extraire les liquides qui peuvent y rester, puis de répéter au besoin la filtration, en y mélangeant de 1 à 5 pour 100 de pierre ponce en poudre, une matière charbonneuse broyée ou autre agent de filtration.

» Afin d'obtenir la paraffine aussi incolore, inodore, dure et insipide qu'il est praticable, et peu flexible pour en fabriquer des bougies, il est nécessaire de la placer dans une cuve et d'appliquer la chaleur pour chasser les matières volatiles qu'elle peut contenir. La cuve est pourvue d'un serpentin percé de trous, servant à faire passer de la vapeur surchauffée à travers cette paraffine, en attachant à l'appareil un chapiteau avec un serpentin pour recueillir et condenser les matières volatilisables et condensables chassées par la chaleur. C'est ainsi qu'on peut, en général, débarrasser efficacement la paraffine de toute trace d'huile ou d'odeur, et lui donner de la dureté. On peut filtrer de nouveau, s'il est nécessaire. Si l'on veut l'obtenir en gros cristaux, les cristallisoirs sont placés dans l'eau chaude, et on laisse cristalliser à mesure que la température de l'eau s'abaisse. Si on veut en fabriquer des bougies, il faut la battre ou la frotter suffisamment, jusqu'à ce qu'elle commence à prendre un aspect laiteux, ce qui la fait cristalliser en petits cristaux et facilite le travail du moulage en bougies. »

CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DE LA PARAFFINE.

A l'état de pureté, cette substance est inodore, translucide et d'un beau blanc de cire. La plupart des agents chimiques sont sans action sur elle, et c'est cette indifférence qui lui a fait donner le nom de paraffine, qui dérive de *parum affinis*. La paraffine brûle à l'air avec une flamme brillante, mais un peu fumeuse. Son point de fusion varie suivant l'origine des substances dont on l'extrait; celle tirée du bog-head, des lignites et de la tourbe, fond à + 52°; celle venant du naphte a son point de fusion à + 60 à + 62° C. Quelle que soit sa provenance, elle est complètement insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans les hydrocarbures bouillants et dans l'alcool. Elle distille entre + 370 à + 380. Cette substance, dont la composition n'est pas encore exactement connue, est considérée comme un mélange d'hydrocarbures solides, mais n'ayant pas tous le même degré de solidité. 100 kilog. d'huiles lourdes, d'une densité de 0,855 à 0,865, peuvent fournir plus de 50 kilog. de paraffine pure.

USAGES.

Cette substance est principalement employée à la fabrication des bougies : ces bougies sont aussi belles et aussi translucides que celles de cire, mais elles ont une plus grande fusibilité que ces dernières. Pour remédier à cet inconvénient, on fond la paraffine avec des proportions déterminées de blanc de baleine ou de cire blanche, et notamment de cire du Japon. Cette dernière substance, dont MM. W. De La Rue et H. Muller ont récemment décrit le mode de purification et de blanchiment, est une matière cireuse d'origine végétale (1). On la trouve abondamment dans le commerce.

6. EAUX AMMONIACALES.

Ces liqueurs représentent de 5 à 6 pour 100 du poids du bog-head que l'on distille. Leur degré varie depuis 1 jusqu'à 3: terme moyen 2° à l'aréomètre de Baumé. L'ammoniaque s'y trouve ordinairement à l'état de carbonate. Ces eaux ont une couleur ambrée et une odeur empyreumatique très-prononcée qu'elles doivent aux hydrocarbures qu'elles tien-

(1) Voir *Le Technologiste*, page 433, 21e année (1859-60). Ce journal se trouve à la *Librairie Encyclopédique de Roret*, rue Hautefeuille, 12.

nent en dissolution. Jusqu'à présent, elles n'ont reçu aucune application ; on pourrait cependant les utiliser pour la préparation de l'ammoniaque liquide : il suffirait de les distiller sur de la chaux préalablement éteinte. Ayant déjà décrit cette fabrication dans le premier volume, nous y renvoyons le lecteur.

7. RÉSIDUS GOUDRONNEUX.

Ces résidus proviennent de deux sources : 1° de la distillation des huiles brutes, lorsqu'on traite ces huiles d'après le second mode d'épuration, page 454 ; 2° de la rectification des huiles acidifiées et traitées par la chaux.

Quelle que soit leur origine, lorsque l'opération n'est pas poussée trop loin, ces résidus forment une matière épaisse et de consistance butyreuse : ils consistent en un mélange d'huiles lourdes, de paraffine impure et de goudron. En cet état, on les emploie dans la fabrication du noir de fumée et pour préparer les charbons agglomérés ; industrie nouvelle qui a pris beaucoup d'extension depuis quelques années. Dans quelques fabriques, on distille ces résidus jusqu'à épuisement des produits liquides volatilisables. On obtient ainsi une huile lourde très-chargée en paraffine et de laquelle on extrait cette substance par l'un des procédés décrits pages 465 et suivantes. Il reste dans la chaudière un résidu de brai gras que l'on soutire pendant qu'il est fluide. Il peut servir dans la fabrication de l'asphalte ou bitume artificiel.

8. GAZ.

Le gaz est un produit constant de la décomposition à une haute température de toutes les substances organiques d'origine végétale et d'origine animale. La distillation du boghead en fournit une énorme quantité, dont jusqu'à présent on n'a tiré aucun parti dans les fabriques d'huiles de schiste. Comme nous l'avons fait remarquer aux pages 441 et 443, ce gaz pourrait cependant être employé avec avantage pour l'éclairage, car il est très-pur et très-riche en carbone ; pour l'épurer convenablement, il suffirait de lui faire traverser une solution de soude ou mieux un lait de chaux. Ce dernier agent d'épuration est aussi avantageux que le premier et beaucoup moins coûteux.

Cependant, comme ce gaz ne se produit que par la décomposition des huiles sous l'influence d'une température élevée, on doit, autant que possible, éviter qu'il s'en forme une quantité trop considérable. On atteint en grande partie

ce résultat par une attention constante et soutenue dans la conduite du feu, dont l'action doit être progressivement graduée à mesure que l'épuisement de la matière bitumineuse a lieu. On prévient plus facilement la tranformation d'une partie des huiles en gaz en dirigeant un courant continu de vapeur d'eau surchauffée dans les cornues distillatoires. Cette vapeur se mélange aux produits volatils provenant de la décomposition du bog-head, et les entraîne presque au moment de leur génération dans les serpentins de condensation. Cette méthode, en diminuant considérablement la production des produits gazeux, augmente naturellement la quantité des huiles combustibles.

RÉSUMÉ.

Nous terminerons en faisant remarquer que les procédés que nous venons de décrire sont le fruit de notre pratique personnelle, pratique acquise dans deux importantes usines d'huiles de schiste où nous avons opéré pendant plus de quinze mois. Les développements d'ailleurs très-étendus dans lesquels nous sommes entrés, nous ont paru essentiels pour bien faire connaître cette nouvelle branche d'industrie, qui, jusqu'à ce jour, n'a été exposée et décrite que d'une manière très-sommaire et très-incomplète, même dans les ouvrages de chimie les plus récents et les plus justement estimés. Aussi avons-nous l'espoir que notre travail contribuera, pour sa part, à remplir la lacune qui existe à cet égard.

Considérée sous le rapport spéculatif, la fabrication des huiles d'éclairage, cette nouvelle branche d'industrie, est sans contredit l'une des plus lucratives de la chimie manufacturière. Ce qui le prouve évidemment, c'est le développement considérable et toujours progressif qu'elle a pris depuis quelques années. Il existe aujourd'hui dans diverses parties de la France, et notamment aux environs de Paris, d'importantes usines où l'on exploite sur une grande échelle la distillation du bog-head anglais. Ce précieux et utile produit, malgré les frais assez considérables que nécessite son importation, est jusqu'à présent la seule matière bitumineuse qui puisse être employée avantageusement à la fabrication des huiles d'éclairage; surtout depuis que les produits secondaires qui en dérivent ont trouvé de fructueuses applications. En ce qui concerne les schistes de provenance indigène, des expériences nombreuses ont prouvé qu'ils n'étaient pas assez riches en matière bitumineuse pour devenir l'objet d'une exploitation sérieuse et lucrative, autrement que sur les lieux mêmes d'extraction.

Mais disons que pour être exploitée dans de bonnes et larges conditions manufacturières et spéculatives, cette industrie exige une connaissance approfondie des meilleurs procédés de fabrication. Elle exige aussi l'emploi des appareils de distillation et de rectification les plus récents et les plus perfectionnés, car dans l'application ces appareils donnent des produits plus abondants et plus purs que ceux employés primitivement. Elle exige, en outre, un personnel intelligent et exercé, et enfin un capital d'exploitation proportionné à l'importance que l'on veut donner à la fabrication.

FIN DU TOME QUATRIÈME ET DERNIER.

4 . .

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS LE TOME QUATRIÈME.

QUATRIÈME PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

ACIDES ORGANIQUES ET LEURS COMBINAISONS AVEC LES BASES.

CHAPITRE II.

ALCALIS ORGANIQUES.

CHAPITRE III.

MATIÈRES COLORANTES ORGANIQUES.

CHAPITR

SUBSTANCES NEUTRES D

CHAPITRE V.

ACIDES GRAS, SAVONS, COLLE-FORTE, GÉLATINE, ACIDE CYANHYDRIQUE, SELS AMMONIACAUX.

CHAPITRE VI.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUATRIÈME.

Google

Digitized by Google

005684,8 29

Digitized by Google

CB
Digitized by Google


Digitized by Google